

Elektrische Charakterisierung von Flüssigsilikonelastomer mit nano- skaligem Carbon Black für den Einsatz in HGÜ-Kabelgarnituren

Electrical Characterization of Liquid Silicone Rubber with Carbon Black Nanofiller for HVDC Cable Accessories

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Rashid Hussain, M.Sc., geboren am 12.3.1988 in Offenbach am Main
Tag der Einreichung: 28. August 2020, Tag der Prüfung: 29. Januar 2021
D17 – Darmstadt 2020

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Volker Hinrichsen
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Elektrotechnik
und Informationstechnik

Institut für Elektrische Energiesysteme
Fachgebiet Hochspannungstechnik

Elektrische Charakterisierung von Flüssigsilikonelastomer mit nanoskaligem Carbon Black für den Einsatz in HGÜ-Kabelgarnituren

Electrical Characterization of Liquid Silicone Rubber with Carbon Black Nanofiller for HVDC Cable Accessories

Genehmigte Dissertation von Rashid Hussain, M.Sc., geboren am 12.3.1988 in Offenbach am Main

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Volker Hinrichsen
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger

Tag der Einreichung: 28. August 2020

Tag der Prüfung: 29. Januar 2021

D17 – Darmstadt 2020

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-185855

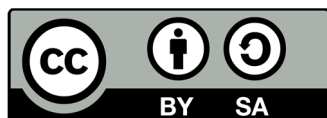
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/18585>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Hochspannungstechnik der Technischen Universität Darmstadt entstanden.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Volker Hinrichsen, für die Chance am Fachgebiet arbeiten zu können und für das Ermöglichen der Promotion sowie für das entgegengebrachte Vertrauen, das mir ein selbstständiges und zielorientiertes Arbeiten ermöglichte. Seine offene und motivierende Art, sowie seine wertvollen Ratschläge und fachlichen Diskussionen haben zum Gelingen meiner Arbeit wesentlich beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Josef Kindersberger bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats, den wertvollen Austausch und die Anregungen zur Verbesserung meiner schriftlichen Ausarbeitung.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Projektpartnern der Firma Momentive Performance Materials GmbH für die finanzielle Unterstützung des Projekts, die vielen fruchtbaren Diskussionsrunden sowie die zeitnahe Bereitstellung der zu untersuchenden Materialien. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang meinen direkten Ansprechpartnern Dr. Oliver Safarowsky und Dr. Joachim Hegge für die langjährige, gute Zusammenarbeit und das Vertrauen, das Sie mir entgegengebracht haben.

Für die Bestimmung des Zeta-Potentials des verwendeten Füllstoffs bedanke ich mich bei Herrn Dr. Johann Bauer von der Firma Merck KGaA in Darmstadt. Darüber hinaus haben mir seine fachlichen Ratschläge und Diskussionen stets weitergeholfen.

Frau Ulrike Kunz vom Fachgebiet Physikalische Metallkunde der TU Darmstadt möchte ich an dieser Stelle für die Anfertigung vieler Rasterelektronenmikroskopaufnahmen danken. Bei Herrn Dr. Tobias Hergert vom Institut für angewandte Geowissenschaften der TU Darmstadt bedanke ich mich für die freundliche Unterstützung bei den Ultraschalluntersuchungen an diversen Materialien. Für fachliche Ratschläge und praktische Unterstützung zur Bestimmung der komplexen Permittivität bedanke ich mich bei Herrn Dr. Björn Kuttich und seinem Team vom Fachgebiet Festkörperphysik der TU Darmstadt. Herrn Dr. Florian Weyland vom Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe der TU Darmstadt möchte ich für die Dichtebestimmung der untersuchten Silikonproben danken.

Über die freundliche Unterstützung und den zahlreichen fachlichen Diskussionen zum Thema Raumladungsmessungen möchte ich mich besonders bei Herrn Christian Dotterweich von der Hochschule für angewandte Wissenschaften Würzburg-Schweinfurt bedanken. Der universitätsübergreifende, fachliche Austausch hat maßgeblich zum erfolgreichen Aufbau und zur Funktion des entwickelten PEA-Systems beigetragen. Ohne seine Unterstützung wäre der PEA-Aufbau in der kurzen Zeit nicht möglich gewesen.

Bei Herrn Thomas Wendel vom Lehrstuhl für Hochspannungs- und Anlagentechnik der Technischen Universität München bedanke ich mich für seine hilfreichen Ratschläge zur Auswertung und Interpretation der durchgeführten PEA-Messungen.

Einen großen Anteil an der Entstehung der Ergebnisse dieser Arbeit hatten studentische Arbeiter, die als Hilfwissenschaftler oder in Form von studentischen Abschlussarbeiten zum Voranbringen der Arbeit beigetragen haben. Auch diesen Personen gilt an dieser Stelle ein großer Dank für die gute Zusammenarbeit.

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse wären nicht ohne die zahlreichen Versuchstände und die Herstellung zahlreicher Silikonprüflinge möglich gewesen. Hierfür sei an dieser Stelle den Mitarbeitern und den Auszubildenden der Werkstatt des Fachgebiets Hochspannungstechnik herzlich gedankt. Dem Laborleiter, Herrn Dr.-Ing. Thomas Wietoska, möchte ich für seine Unterstützung beim Aufbau diverser Spannungsquellen danken.

Bei meinen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Fachgebiets Hochspannungstechnik möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Ein besonderer Dank geht dabei an Herrn Benjamin Surges, Herrn Dr.-Ing. Maximilian Secklehner, Herrn Dr.-Ing. Henning Janssen, Herrn Jens Löwe und Herrn Julian Moxter für die Zeit, die sie sich genommen haben, um mit mir über mein Projektthema zu diskutieren, und die mich bei meinen praktischen Arbeiten unterstützt haben. Für die organisatorische Unterstützung während meiner Promotion bedanke ich mich bei unserer Teamassistenz Frau Cornelia Richter-Steinmetz und unserer Buchhalterin Frau Ulla Brunner.

Meinen Studienkollegen und vor allem Freunden möchte ich für die kreativen Gespräche sowie die Unterstützung sowohl außerhalb als auch innerhalb der regulären Arbeitszeit danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während meiner gesamten Ausbildung unterstützt hat. Ganz besonders gilt dieser Dank meinen Eltern, die mir durch ihren Rückhalt mein Studium und die anschließende Promotion erst ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	ii
Inhaltsverzeichnis	iv
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	viii
Abstract	xvi
Kurzfassung	xviii
1 Einleitung	1
2 Erkenntnisstand und Grundlagen	5
2.1 HGÜ-Kabelsysteme	5
2.1.1 Betriebszustände in HGÜ-Kabelsystemen	5
2.1.2 Einfluss der Übertragungstechnologie (VSC und LCC) auf Kabelsysteme	6
2.1.3 Eingesetzte Kabeltypen	7
2.1.4 Eingesetzte Kabelgarnituren	11
2.2 Eingesetzte Kunststoffe in der Kabeltechnik	13
2.2.1 Klassifizierung hochpolymerer Isolierstoffe	13
2.2.2 Einsatz von Elastomeren in Kabelgarnituren	14
2.3 Feldverteilung, Feldsteuerung und Füllstoffe in DC-Isoliersystemen	18
2.3.1 Feldverteilung in DC-Isoliersystemen	18
2.3.2 Methoden zur Feldsteuerung in DC-Isoliersystemen	22
2.3.3 Einsatz von Füllstoffen in polymeren Isoliersoffen	25
2.4 Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen	29
2.4.1 Energiebändermodell und Haftstellen	29
2.4.2 Spezifische elektrische Leitfähigkeit	31
2.4.3 Ladungsträgerinjektion und Haftstellenleitung	32
2.5 Einfluss von Nanofüllstoffen auf den Ladungstransport	34
2.5.1 Einfluss der Partikelgröße	35

2.5.2	Modelle zur Beschreibung der Interzone	35
2.5.3	Haftstellen aufgrund von Nanofüllstoffen	39
2.6	Elektrische Polarisierung in polymeren Isolierstoffen	41
2.6.1	Polarisationsmechanismen	41
2.6.2	Parameterabhängigkeit der komplexen Permittivität	42
2.6.3	Beschreibung von Polarisations- und Depolarisationsvorgängen.....	44
2.7	Theorie thermisch stimulierter Ströme	45
2.7.1	Der Elektretzustand	45
2.7.2	Allgemeines zum Messverfahren	46
2.7.3	Mathematische Beschreibung relevanter Phänomene	54
2.8	Methoden zur Raumladungsmessung	57
2.8.1	Zerstörende und zerstörungsfreie Methoden.....	58
2.8.2	Akustische Raumladungsmessung nach der PEA-Methode.....	60
3	Motivation und Ziel der Arbeit	63
4	Bestimmung der LSR- und Füllstoffeigenschaften	67
4.1	Charakterisierung des verwendeten CB-Füllstoffs.....	67
4.1.1	Charakterisierung der Interzone mittels Zeta-Potenzialmessung.....	67
4.1.2	REM-Aufnahmen zur Bestimmung der Partikelgröße und Verteilung	68
4.2	Charakterisierung von LSR	73
4.2.1	Bestimmung der spezifischen DC-Leitfähigkeit	73
4.2.2	Bestimmung der Permittivität und des dielektrischen Verlustfaktors	77
4.2.3	Bestimmung der DC-Durchschlagfestigkeit	81
4.3	Fazit und Diskussion der grundlegenden Eigenschaften	85
5	Thermisch stimulierte Ströme (TSC)	89
5.1	Versuchsaufbau	89
5.2	Versuchsdurchführung und Voruntersuchungen.....	91
5.3	Parametervariationen und Ergebnisse	95
5.4	Fazit und Diskussion der TSC-Untersuchung	103
6	Raumladungsuntersuchung	107
6.1	Versuchsaufbau und Konzeptionierung	107

6.2	Inbetriebnahme und Optimierungen des PEA-Systems	115
6.3	Signalverarbeitung der gemessenen PEA-Signale.....	118
6.3.1	Entfernung der Systemantwort.....	118
6.3.2	Korrektur der Dämpfung und Dispersion.....	121
6.3.3	Bestimmung des Kalibrierfaktors	122
6.4	Räumliche Auflösung und Linearität	123
6.5	Durchgeführte Parametervariationen	124
6.6	Fazit und Diskussion der PEA-Untersuchung.....	136
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	141
A	Anhang.....	147
A.1.	Aufbau und Auslegung eines Leitungsimpulsspannungsgenerators.....	147
A.2.	Verhalten von akustischen Wellen an Grenzschichten.....	148
A.3.	Signalverstärker und Triggereinheit des PEA-Systems	149
A.4.	Bestimmung des Kalibrierfaktors für die PEA-Auswertung.....	150
A.5.	Grundlagen zur räumlichen Auflösung und Linearität eines PEA-Systems	151
	Literaturverzeichnis.....	153
	Normen	164
	Eigene Publikationen.....	165
	Betreute studentische Arbeiten.....	166
	Wissenschaftlicher Werdegang	167
	Erklärungen laut Promotionsordnung	169



Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AC	engl. <i>Alternating Current</i> für Wechselstrom
CB	engl. <i>Carbon Black</i> für Ruß
DC	engl. <i>Direct Current</i> für Gleichstrom
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DSO	Digitales Speicheroszilloskop
EnWG	Energiewirtschaftsgesetz
EPDM	Ethylen-Propylen-Diene-Monomer
EPR	Ethylen-Propylen-Kautschuk
EQS	Elektro-Quasistatisch
EVM	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk
FDS	engl. <i>Frequency Domain Spectroscopy</i>
FEF	Feldüberhöhungsfaktor
FEM	Finite-Elemente-Methode
FFT	engl. <i>Fast Fourier Transformation</i>
FSM	Feldsteuermaterial
GIS	Gasisolierte metallgekapselte Schaltanlage
GND	engl. <i>Ground</i> für Erde/Masse
HDPE	engl. <i>High-Density Polyethylene</i> für Hart-Polyethylen
HGÜ	Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung
HPTE	engl. <i>High-Performance Thermoplastic Elastomer</i>
HTV	hochtemperaturvernetzend
HV	engl. <i>High Voltage</i> für Hochspannung
HVDC	engl. <i>High-Voltage Direct Current</i> für HGÜ
IEC	engl. <i>International Electrotechnical Commission</i>
IEP	isoelektrischer Punkt
IGBT	engl. <i>Insulated-Gate Bipolar Transistor</i>
ISO	engl. <i>International Organization for Standardization</i>
LCC	engl. <i>Line Commutated Converter</i> für netzgeführte Stromrichter
LFD	engl. <i>Low Frequency Dispersion</i>
LIMM	engl. <i>Laser Intensity Modulation Method</i>
LIPP	engl. <i>Laser-Induced Pressure Pulse</i>
LNA	engl. <i>Low Noise Amplifier</i>

LSR	engl. <i>Liquid Silicone Rubber</i> für Flüssigsilikonelastomer
MIND	engl. <i>Mass Impregnated Non-Draining</i> für masseimprägniert
MW	Mittelwert
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars (Polarisationsmechanismus)
OF	engl. <i>Oil-Filled</i> für ölgefüllt
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEA	engl. <i>Pulsed Electro-Acoustic</i> für akustische Raumladungsmesseung
PIPWP	engl. <i>Piezoelectrically Induced Pressure Wave Propagation</i>
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
PP	Polypropylen
PPLP	engl. <i>Polypropylene Laminated Paper</i> für Papier-Polymerisoliert
PQ	engl. <i>Pre-Qualification</i> für Präqualifikation
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
RL	Raumladung
RT	Raumtemperatur
RTV	raumtemperaturvernetzend
SiR	engl. <i>Silicone Rubber</i> für Silikonelastomer, chemisch: VMQ
SNR	Engl.: <i>Signal-to-Noise Ratio</i> für Signal-Rausch-Verhältnis
TB	Technische Broschüre
TDS	engl. <i>Time Domain Spectroscopy</i>
TL	Thermolumineszenz
TPM	engl. <i>Thermal Pulse Method</i>
TSC	engl. <i>Thermally Stimulated Current</i> für thermisch stimulierte Ströme
TSDC	engl. <i>Thermally Stimulated Depolarization Current</i>
TSM	engl. <i>Thermal Step Method</i>
TSPC	engl. <i>Thermally Stimulated Polarization Current</i>
TSSP	engl. <i>Thermally Stimulated Surface Potential</i>
TU	Technische Universität
VDE	Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e.V.
VPE	vernetztes Polyethylen
VMQ	Vinyl-Methyl-Silikon (Kautschuk-Typ Q)
VSC	engl. <i>Voltage Source Converter</i> für selbstgeführte Stromrichter
XLPE	engl. <i>cross-linked Polyethylene</i> für VPE

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	K^{-1}	Temperaturkoeffizient der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit
A_{eff}	m^2	effektive Elektrodenoberfläche
A_{Kal}	Vm	Spannungs-Zeit-Fläche zur PEA-Kalibrierung
b	m/V	Feldstärkekoeffizient der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit
c	m/s	Lichtgeschwindigkeit, $c = 299.792.458 \text{ m/s}$
C	F	elektrische Kapazität
C_0	F	Vakuumkapazität (der Elektrodenanordnung)
C_G	F	Glättungskapazität (eines Gleichrichters)
C_k	F	Koppelkapazität (PEA-System)
C_{mess}	F	gemessener Kapazitätswert
C_p	F	Prüflingskapazität
d_p	m	Partikeldurchmesser
d_{PW}	m	Dicke des piezoelektrischen Sensors
\vec{D}	As/m^2	elektrische Flussdichte, vektoriell
e	C	Elementarladung, $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
\vec{E}	V/m	elektrische Feldstärke, vektoriell
E	V/m	Betrag der elektrischen Feldstärke
E_0	V/m	Feldstärke in einem raumladungsfreien Prüfling
E_{AC}	V/m	Feldstärke unter Wechselspannung
E_d	V/m	Durchschlagfestigkeit (Durchschlagspannung/Probendicke)
$E_{d,50}$	V/m	50 %-Wert der Durchschlagfestigkeit
$E_{d,\text{HS}}$	V/m	Haftstellenbedingte Durchschlagfestigkeit
E_{DC}	V/m	Feldstärke unter Gleichspannung
E_{ges}	V/m	Feldstärke inkl. Raumladungen
E_i	V/m	Feldstärke verursacht durch Raumladungen
E_{max}	V/m	Maximalwert der Feldstärke
E_p	V/m	Impulsfeldstärke
$E_{p,\text{TSDC}}$	V/m	Polarisationsfeldstärke während TSDC-Messung
$E_{p,\text{TSPC}}$	V/m	Polarisationsfeldstärke während TSPC-Messung
E_{rms}	V/m	Effektivwert der Feldstärke unter Wechselspannung
f	Hz	Frequenz
FEF	$\%$	Feldüberhöhungsfaktor
f_g	Hz	Grenzfrequenz
g	m	Abstand zwischen Schutz- und Messelektrode
G	1	Generationskoeffizient der Druckwelle
$G(f)$	1	Gauß-Filter 3. Ordnung
g_{33}	Vm/N	Piezoelektrischer Spannungskoeffizient
h	m	Probendicke
\vec{H}	A/m	Magnetische Feldstärke, vektoriell
h_{PEA}	1	Systemantwort des PEA-Systems im Zeitbereich

H_{PEA}	1	Systemantwort des PEA-Systems im Frequenzbereich
I	A	Strom
I_d	A	Depolarisationsstrom
I_m	A	Strommaxima der TSC-Messung
I_{stat}	A	stationärer Endwert des Polarisationsstroms
I_{TSDC}	A	Strom während TSDC-Messung
\vec{J}	A/m ²	Stromdichte, vektoriell
J_d	A/m ²	Betrag der Stromdichte während der Depolarisation
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K
K_{Kal}	Vm ³ /C	Kalibrierfaktor zur Bestimmung der Ladungsdichte aus der gemessenen Spannung (für die PEA-Messung)
l_e	m	mittlere freie Weglänge zwischen zwei Haftstellen
l_Z	m	Länge des Koaxialkabels für Impulsspannungsgenerator
N_c	1	Anzahl beteiligter Arten an Ladungsträgern
N_D	m ⁻³	Dichte der Donatoren im Leitungsband (meist in cm ⁻³)
N_{eff}	m ⁻³	effektive Zustandsdichte im Leitungsband (meist in cm ⁻³)
n_i	m ⁻³	Ladungsträgerdichte (meist in cm ⁻³)
n_L	m ⁻³	Elektronendichte im Leitungsband (meist in cm ⁻³)
n_t	m ⁻³	Dichte in Haftstellen gefangener Ladungsträger (meist in cm ⁻³)
p	N/m ²	Druck
P	W	Wirkleistung
Q	Var	Blindleistung
Q_{ges}	C	Gesamtladung während der TSDC-Messung
q	C	elektrische Ladung
q_i	C	elektrische Ladung einer Ladungsträgerart
r	m	Radius
R	1	Reflexionskoeffizient der Druckwelle an einer Grenzschicht
R	Ω	elektrischer Widerstand
R_0	Ω	Ladewiderstand (Impulsspannungsgenerator)
R_1	Ω	Widerstand für Impedanzanpassung (Impulsspannungsgenerator)
R_2	Ω	Widerstand für Impedanzanpassung (Impulsspannungsgenerator)
R_3	Ω	Widerstand für Impedanzanpassung (Impulsspannungsgenerator)
rF	%	relative Luftfeuchte
r_a	m	Außenradius eines Koaxialkabels
R_{DC}	Ω	Vorwiderstand (zum Schutz der Gleichspannungsquelle)
r_i	m	Innenradius eines Koaxialkabels
r_p	m	Partikelradius
R_p	Ω	Prüflingswiderstand (resistive Komponente)
t	s	Zeit
T	1	Transmissionskoeffizient der Druckwelle an einer Grenzschicht
T	K, °C	Temperatur

T_{0A}	°C	Temperatur vor Beginn einer TSC-Messung
T_{0B}	°C	Speichertemperatur
T_{0C}	°C	Temperatur nach Beendigung einer TSC-Messung
$T_{10\%}$	°C	10 %-Wert der Maximaltemperatur
$T_{90\%}$	°C	90 %-Wert der Maximaltemperatur
T_f	°C	Endtemperatur der TSC-Rampe
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
T_m	°C	Maximumstemperatur im TSC-Verlauf
T_p	°C	Polarisationstemperatur
T_{ref}	°C	Referenztemperatur
t_s	s	Speicherzeit während einer TSC-Messung
t_t	s	thermische Beanspruchungsdauer während einer TSC-Messung
U	V	elektrische Spannung
U_0	V	Ladespannung (Impulsspannungsgenerator)
U_d	V	Durchschlagspannung
$U_{d,50}$	V	50 %-Wert der Durchschlagspannung
U_{DC}	V	Gleichspannung
U_{imp}	V	Impulsspannung
U_{Kal}	V	Spannungssignal zur Bestimmung des Kalibrierfaktors
$U_{kor,1}$	V	PEA-Spannungssignal ohne Systemantwort
$U_{kor,2}$	V	PEA-Spannungssignal mit korrigierter Dämpfung und Dispersion
U_{mess}	V	Gemessener Spannungsverlauf über dem Prüfling
U_{Oszi}	V	Gemessene Spannung am Oszilloskop
U_p	V	Spannung am Prüfling
U_{PW}	V	Spannung erzeugt durch piezoelektrischen Wandler
U_{ref}	V	PEA-Referenzspannung
U_{rms}	V	Effektivwert einer Wechselspannung
v_i	m/s	Schallgeschwindigkeit in Material i
v_{PW}	m/s	Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Wandler
W	eV	Energie, Arbeit
W_0	eV	Höhe der Potentialbarriere ohne elektrisches Feld
$W_{a,PF}$	eV	reduzierte Potentialbarriere beim Poole-Frenkel-Effekt
W_f	eV	Ferminiveau
W_g	eV	energetische Breite der Bandlücke
W_H	eV	Haftstellentiefe
$W_{H,0}$	eV	Haftstellentiefe ohne elektrisches Feld ($E = 0$)
$W_{H,PF}$	eV	Haftstellentiefe mit $E > 0$ aufgrund des Poole-Frenkel-Effekts
$W_{H,f}$	eV	Haftstellentiefe bei flachen Haftstellen
$W_{H,t}$	eV	Haftstellentiefe bei tiefen Haftstellen
W_L	eV	Energieniveau des Leitungsbands
W_T	eV	thermisch bedingte Aktivierungsenergie

W_{th}	eV	Thermische Energie eines Ladungsträgers
W_V	eV	Energieniveau des Valenzbands
W_{vak}	eV	Vakuumniveau im Bändermodell
x	m	Weg-/ Abstandsvariable in x-Richtung
X	Ω	Reaktanz
x_0	m	räumlicher Abstand des Raumladungszentrums
$X_{C,k}$	Ω	Reaktanz der Koppelkapazität
$X_{C,p}$	Ω	Reaktanz der Prüflingskapazität
x_E	m	Eindringtiefe der Ladungsdichte in den Prüfling
x_M	m	notwendige Breite der Potentialbarriere für Tunnel-Prozesse
y	m	Weg-/ Abstandsvariable in y-Richtung
Z	Ω	elektrische Impedanz
Z_{ges}	Ω	Gesamtimpedanz
Z_i	kg/(m ² s)	akustische Impedanz von Material i
Z_L	Ω	Lastimpedanz
α	Neper/m	Dämpfungsmaß der akustischen Welle
β	m ⁻¹	Dispersionsfaktor der akustischen Welle
$\beta_{H,eff}$	°C/min	Effektive Heizrate TSC-Messung
β_H	°C/min	Heizrate TSC-Messung
β_{PF}	As(Vm) ^{1/2}	Poole-Frenkel-Koeffizient
β_S	As(Vm) ^{1/2}	Schottky-Koeffizient
γ	1	Konstante der Gauß-Funktion
δ_i	kg/m ³	Materialdichte
δ_{IP}	m	Interpartikelabstand
δ_{IZ}	m	Interzonendicke
δ_L	°	Leitfähigkeitsanteil des dielektrischen Verlustwinkels
δ_{pol}	°	Polarisationsanteil des dielektrischen Verlustwinkels
Δl	m	absolute Auflösung des PEA-Systems
Δt	s	Zeitspanne
Δt_{PW}	s	Laufzeit der akustischen Welle im piezoelektrischen Wandler
ΔT	K	Temperaturdifferenz
ΔT_p	s	Impulsbreite
ΔW_E	eV	Absenkung der Potentialbarriere durch elektrisches Feld
ϵ_0	As/(Vm)	Elektrische Feldkonstante, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m
ϵ_r	1	relative Permittivität
$\underline{\epsilon}_r$	1	komplexe relative Permittivität
ϵ'_r	1	Realteil der komplexen relativen Permittivität
ϵ''_r	1	Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität
$\epsilon''_{r,pol}$	1	Anteil der Polarisationsverluste im Imaginärteil

ε_i	As/(Vm)	Permittivität von Material i
η_{PEA}	%	relative Auflösung des PEA-Systems
κ	S/m	spezifische elektrische Leitfähigkeit
κ_0	S/m	Vorfaktor der spezifischen Leitfähigkeit (gemäß Gleichung 2.2)
κ_{0T}	S/m	Vorfaktor der spezifischen Leitfähigkeit (gemäß Gleichung 2.13)
κ_{DC}	S/m	spezifische DC-Leitfähigkeit
κ_{FSM}	S/m	spezifische Leitfähigkeit eines Feldsteuermaterials (FSM)
κ_{Kabel}	S/m	spezifische Leitfähigkeit einer Kabelisolierung
κ_{Muffe}	S/m	spezifische Leitfähigkeit einer Muffenisolierung
κ_{∞}	S/m	spezifische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen
μ	m ² /(Vs)	Ladungsträgermobilität
μ_c	m ² /(Vs)	konstanter Vorfaktor der Haftstellenmobilität
μ_i	m ² /(Vs)	Ladungsträgermobilität einer bestimmten Ladungsträgerart
μ_p	m ² /(Vs)	Haftstellenmobilität
μ_{ref}	m ² /(Vs)	Referenzmobilität zur Bestimmung der Haftstellenmobilität
ν_E	C/(Vm ²)	feldstärkeabhängige Änderungsrate der mittleren Ladungsdichte
ν_T	C/(Km ³)	temperaturabhängige Änderungsrate der mittleren Ladungsdichte
π	1	Kreiszahl Pi
ρ	C/m ³	Ladungsdichte
ρ_{pol}	C/m ³	Ladungsdichte während der Polarisierung
ρ_{depol}	C/m ³	Ladungsdichte während der Depolarisierung
ρ_{RL}	C/m ³	Raumladungsdichte
$\rho_{\text{MW, pol}}$	C/m ³	mittlere Ladungsdichte während der Polarisierung
$\rho_{\text{MW, depol}}$	C/m ³	mittlere Ladungsdichte während der Depolarisierung
σ	C/m ²	Flächenladungsdichte
τ	s	Relaxationszeitkonstante
τ_0	s	Vorfaktor der Relaxationszeitkonstante (Arrhenius-Gesetz)
τ_{depol}	s	Relaxationszeitkonstante während der Depolarisierung
ν_{depol}	C/(m ³ s)	mittlere Abklingrate während der Depolarisierung
τ_{pol}	s	Relaxationszeitkonstante während der Polarisierung
φ_{DC}	V	elektrisches DC-Potential
Φ_A	eV	Austrittsarbeit
Φ_E	eV	potenzielle Energie aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes
Φ_F	%	Füllstoffkonzentration in Gewichts- bzw. Volumenprozent
$\Phi_{F,p}$	%	Perkolationsschwelle in Gewichts- bzw. Volumenprozent
Φ_m	eV	Austrittsarbeit der Metall-Elektrode
Φ_s	eV	potenzielle Energie aufgrund von induzierten Spiegelladungen
χ	eV	Elektronenaffinität
ω	s ⁻¹	Kreisfrequenz



Abstract

The behavior of insulating materials under high direct voltage (DC) stresses depends on many factors compared to alternating current (AC) stresses and is currently not fully predictable according to the current state of research. The main reasons for this are, on the one hand, the electrical conductivity of the insulating materials used and, on the other hand, the accumulation of space charges inside of the insulating materials. Both factors lead to a complex electric field distribution and might cause accelerated aging. To overcome this issue two approaches are currently being pursued: the use of high-purity insulating materials to reduce the DC conductivity and the use of nanofillers for a defined distribution of charges through so called deep traps. Both approaches are currently used for cross-linked polyethylene (XLPE) in extruded underground power cables up to a DC voltage level of 525 kV. The weakest points in a cable system, however, are the high number of installed cable joints. Due to the outstanding mechanical and electrical advantages, liquid silicone rubber (LSR) is dominantly used as an insulating material for high-voltage alternating current (HVAC) cable joints. Thus, regarding the use for cable joints in high-voltage direct current (HVDC) transmission LSR has not yet been the subject of intensive research.

For the reasons mentioned, a standard AC-LSR (for Alternating Current applications) will be examined and optimized with regard to its properties for application in DC systems. However, due to its chemically amorphous structure, the approach of a high-purity LSR is not possible and the approach with nanofillers is pursued. In this work a carbon black (CB) is used as the filler, which is already used in high concentrations for field control elements (e.g. for deflectors in cable joints and terminations). At the beginning of this research work, the influence of the CB concentration on basic electric properties is examined. In addition to the DC conductivity, this includes the permittivity, the loss factor and the DC dielectric strength. Based on these results, a range for the CB concentration is determined, which is suitable for use as an insulating material in HVDC cable joints. For a better understanding of the charge transport mechanisms and the effect of the used CB nanofiller, the method of thermally stimulated currents (TSC) is used.

In order to investigate the space charge behavior, a test setup was designed according to the Pulsed Electro-Acoustic (PEA) method and optimized to investigate silicone elastomers. In addition to the technical optimizations, the signal processing of the PEA system is also discussed in detail. The investigations at different CB concentrations, electric field strengths and temperatures show that the use of nanoscale CB has positive influence on the space charge behavior, and the accumulated space charge is effectively reduced.

Using the presented characterization methods, a range for the CB concentration could be determined that is suitable for insulating materials in HVDC application. This has already been taken up by the manufacturers of the LSR material and is to be tested in real cable joints.



Kurzfassung

Das Verhalten von Isoliersystemen mit bestimmten Isoliermaterialien unter hoher Gleichspannungsbelastung ist im Vergleich zur Wechselspannungsbelastung von vielen Faktoren abhängig und nach dem derzeitigen Stand der Forschung noch nicht vollständig vorhersagbar. Gründe dafür sind zum einen die spezifische elektrische Leitfähigkeit der eingesetzten Isolierstoffe und zum anderen die Akkumulation von Raumladungen. Beide Faktoren führen zu einer komplexen elektrischen Feldverteilung und können eine beschleunigte Alterung verursachen. Aktuell werden zwei Lösungsansätze verfolgt: Der Einsatz von hochreinen Isolierstoffen zur Verringerung der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit und der Einsatz von Nanofüllstoffen zur gezielten Ladungsverteilung durch Haftstellen. Beide Ansätze sind aktuell für vernetztes Polyethylen (VPE oder engl.: *XLPE*) in extrudierten Gleichspannungskabeln bis 525 kV im Einsatz. Den größten Schwachpunkt in einem Kabelsystem stellen allerdings die zahlreichen Kabelmuffen dar. Aufgrund der mechanischen und elektrischen Vorteile kommt dort verstärkt Flüssigsilikonelastomer (LSR, engl.: *Liquid Silicone Rubber*) als Isoliermaterial zum Einsatz. Hinsichtlich der Verwendung für Kabelmuffen in der Hochspannungsgleichstromübertragung (HGÜ) ist LSR jedoch bis heute noch nicht Gegenstand einer intensiven Forschung gewesen.

Aus den genannten Gründen soll im Rahmen dieser Arbeit ein gängiges AC-LSR (für Wechselspannungsanwendungen) auf seine DC-Eigenschaften hin untersucht und optimiert werden. Aufgrund seiner chemischen Struktur ist jedoch der Ansatz eines hochreinen LSR nicht möglich, und es wird der Ansatz mit einem Nanofüllstoff verfolgt. Als Füllstoff wird ein Ruß (CB, engl.: *Carbon Black*) verwendet, welcher in hohen Konzentrationen bereits für Feldsteuerelemente (z.B. für Deflektoren in Kabelmuffen) zum Einsatz kommt. Zu Beginn der Forschungsarbeit wird der Einfluss der CB-Konzentration auf grundlegende elektrische Eigenschaften untersucht. Dazu zählen neben der spezifischen DC-Leitfähigkeit die Permittivität, der Verlustfaktor und die DC-Durchschlagfestigkeit. Anhand dieser Ergebnisse wird ein Bereich für die CB-Konzentration festgelegt, welcher für den Einsatz als Isolierstoff einer Kabelmuffe infrage kommt. Zum besseren Verständnis der Ladungstransportmechanismen und der Auswirkung des Nanofüllstoffs wird die Methode der thermisch stimulierten Ströme angewendet.

Zur Untersuchung des Raumladungsverhaltens wird ein Versuchsstand nach der PEA-Methode (engl.: *Pulsed Electro-Acoustic*) aufgebaut und für Silikonelastomere optimiert. Neben den technischen Optimierungen wird zusätzlich ausführlich auf die Signalverarbeitung des PEA-Systems eingegangen. Die Untersuchungen bei verschiedenen Füllstoffkonzentrationen, Feldstärken und Temperaturen zeigen, dass der Einsatz von nanoskaligem CB positive Eigenschaften bzgl. der Raumladungsakkumulation hat und die Raumladungsdichte effektiv reduziert wird.

Mittels der vorgestellten Messverfahren konnte ein Bereich für die CB-Konzentration bestimmt werden, der für eine DC-Anwendung infrage kommt. Dies wurde bereits von den Herstellern aufgegriffen und soll in realen Kabelmuffen überprüft werden.

1 Einleitung

Aufgrund der Fluktuation in der Erzeugungscharakteristik, begründet durch die vermehrte Integration von erneuerbaren Energien, ist eine Neustrukturierung des bestehenden Stromnetzes in Deutschland notwendig. Die windintensive Erzeugung im Norden, die sonnenintensive Erzeugung im Süden und die zum Teil weit entfernt gelegenen Verbrauchszentren machen einen Leistungsaustausch über große Distanzen erforderlich. Bei der Übertragung hoher Leistungen wird auf eine hohe Übertragungsspannung zurückgegriffen, da somit die Höhe des Übertragungsstroms bei gleicher Leistung verringert wird. Dadurch lassen sich die Übertragungsverluste, welche quadratisch vom Strom abhängen, stark reduzieren. Für die Form der Leistungsübertragung besteht die Möglichkeit, zwischen Wechselstrom bzw. Drehstrom und Gleichstrom zu wählen. Eine Übertragung über weite Entfernungen mittels Gleichspannung ist jedoch der konventionellen Drehstromtechnik überlegen, da geringere Übertragungsverluste auftreten. Der enorme Fortschritt im Bereich der Halbleitertechnologie ermöglicht es mittlerweile, verlustarme Stromrichter für den Einsatz in der Hochspannungsgleichstromübertragung (HGÜ) zu bauen. Die HGÜ-Technologie ermöglicht zusätzlich eine höhere Flexibilität und Regelbarkeit der Leistungsflüsse durch den Einsatz von Stromrichtertechnologien, wofür prinzipiell netzgeführte (engl.: *line commutated converter*, LCC) und selbstgeführte (engl.: *voltage source converter*, VSC) Stromrichter zur Verfügung stehen [Maz2013], [Che2015a]. Auf die wichtigsten Eigenschaften und Unterschiede beider Technologien wird in Kapitel 2.1.2 eingegangen.

Aus den bisher genannten Gründen sieht der *Netzentwicklungsplan Strom 2030* bis zum Jahr 2030 neue HGÜ-Verbindungen mit einer Trassenlänge von ca. 2800 km vor [Bra2019]. Aus Gründen der Akzeptanz und des Platzbedarfs soll ein Großteil dieser Verbindungen mit etwa 2400 km als Erdkabel mit einer Gleichspannung (Nennspannung) von bis zu 525 kV ausgeführt werden [NEP2019]. Im deutschen Hochspannungsnetz (110 kV) sind aktuell rund 4000 km als Erdkabel verlegt, dies entspricht ca. 5 % des gesamten Hochspannungsnetzes. Im Vergleich dazu sind im Höchstspannungsnetz (220 kV und 380 kV) nur rund 350 km verkabelt, was ca. 1 % der gesamten Trassenlänge im deutschen Höchstspannungsnetz entspricht. Das deutsche Energiewirtschaftsgesetz (EnWG) sieht laut § 43h vor, dass im Hochspannungsnetz vorrangig Erdkabel eingesetzt werden sollen [EnWG2005]. Dadurch steigt der Anteil von Erdkabeln im geplanten Höchstspannungsnetz für das Jahr 2030 in Deutschland von aktuell unter 2 % auf fast ein Drittel an. Im Bereich der Kabelisolierung sind im deutschen Hoch- und Höchstspannungsnetz etwa 75 % der Kabel als Öl-Papier-Kabel ausgeführt, und nur rund 25 % liegen in extrudierter Form vor, wobei hier vor allem VPE-Kabel (engl.: XLPE¹) dominieren [Bra2019]. Bei aktuellen Neuinstallationen werden jedoch Kabelsysteme mit extrudierten Kabeln bevorzugt, welche polymere Isolierstoffe aufweisen. Dies begründet sich durch ein einfacheres Herstellungsverfahren (Extrusion) und eine Gewichtseinsparung, wodurch insgesamt eine höhere Leistungsdichte, vor allem bei an Land verlegten Kabeln, erreicht werden kann. Zusätzlich ist bei polymeren Isolierstoffen, bevorzugt XLPE, eine Steigerung der maximalen Leitertemperatur von ca. 60 °C für eine Papier-Masseimprägnierung als Isolierung auf bis zu 90 °C möglich und ermöglicht somit eine höhere Stromtragfähigkeit bei gleichem Kabelquerschnitt. Ein weiterer

¹ Im Weiteren wird die mittlerweile auch im deutschen Sprachgebrauch immer häufiger verwendete englische Abkürzung XLPE verwendet.

wichtiger Vorteil von extrudierten Kabelsystemen ist die einfachere Produktion und Installation von Kabelmuffen (zur Verbindung der nur in endlicher Länge produzierbaren Kabelstücke) und Endverschlüssen (beim Übergang zu einer Freileitung oder in Schaltanlagen) im Vergleich zu den aufwendig gewickelten Öl-Papier-Ausführungen [Maz2013].

Neben den Herausforderungen im Bereich der Stromrichter oder der Gleichstromschalter ist die Zuverlässigkeit der Isoliersysteme von extremer Bedeutung. Während in Systemen unter Wechselspannungsbeanspruchung die elektrische Feldverteilung von den jeweiligen Permittivitäten der eingesetzten Isolierstoffe bestimmt wird, sind unter Gleichspannungsbeanspruchung im stationären Fall die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten bestimmend. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit besitzt jedoch eine viel höhere Abhängigkeit von Parametern wie der Temperatur und der elektrischen Feldstärke als die Permittivität und kann im Gebrauchstemperaturbereich um mehrere Größenordnungen variieren. Dies führt zu komplexen und nicht immer vorhersagbaren Feldverteilungen und zu Feldüberhöhungen, welche zu einer beschleunigten Alterung der Materialien und im schlimmsten Fall zum Ausfall der Komponenten führen können. Solche Feldüberhöhungen werden zusätzlich durch die Ansammlung von Raumladungen im Isolierstoff begünstigt. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, ist entweder ein hochreines Isoliermaterial (Reduzierung der Nebenprodukte während der Vernetzungsreaktion) oder eine gezielte Steuerung der Raumladungsansammlung durch die Zugabe von Nanofüllstoffen möglich, wobei in Kabelsystemen generell zwei verschiedene Isolierstofftypen eingesetzt werden. Die Isolierung moderner, extrudierter Kabel besteht heute größtenteils aus vernetztem Polyethylen (XLPE), während bei den vorgefertigten Kabelgarnituren (Muffen und Endverschlüsse) Elastomere eingesetzt werden. In den letzten Jahrzehnten war vor allem XLPE Gegenstand intensiver Forschung und Entwicklung, und aktuell existieren bereits Lösungen für Gleichspannungen bis zu 640 kV mit hochreinem XLPE [Jer2018] sowie bis zu 400 kV mit XLPE mit Nanofüllstoffen [Igi2019]. Die Schwachstellen in einem Kabelsystem sind jedoch die Kabelmuffen und die dadurch entstehenden Grenzflächen zwischen Kabel- und Muffenisolierung. Transportbedingt können im Höchstspannungsbereich für Erdkabel nur maximale Kabellängen von ein bis zwei Kilometer realisiert werden². Dies erfordert eine Vielzahl von Kabelmuffen und ein stabiles Gleichspannungsverhalten der dort eingesetzten Isoliersysteme ist von großer Wichtigkeit [Maz2013]. Aufgrund der an Land begrenzten Transportweglänge von gut einem Kilometer, muss eine Vielzahl von Kabelmuffen installiert werden, um die einzelnen Teilstücke miteinander zu verbinden. Dabei müssen die eingesetzten Kabelmuffen genauso zuverlässig sein wie das Kabel selbst, damit die Versorgungszuverlässigkeit des Kabel-Systems gegeben ist. Die ersten extrudierten HGÜ-Kabelsysteme mit einer Spannung von 320 kV wurden für die Anbindung der Offshore-Windparks eingesetzt und erstmals in Deutschland im Jahr 2015 in Betrieb genommen. Insgesamt beträgt die Trassenlänge dieser Offshore-Kabel in etwa 1300 km, wobei 800 km als Seekabel und rund 500 km als Landkabel existieren. Die größte Trassenlänge an Land wurde dabei in den beiden Offshore-Projekten *DolWin1* und *DolWin2* realisiert und beträgt jeweils etwa 90 km mit einer maximal übertragbaren Leistung von rund 900 MW [NEP2019], [Ten2018], [Ten2020]. Darüber hinaus sei angemerkt, dass es bereits in jüngster Vergangenheit zu wiederholten Abschaltungen aufgrund von defekten Kabelmuffen kam. Erwähnenswert sind dabei vor allem die Ausfälle des Offshore-Projekts *DolWin2* im Jahr 2016 [Ten2016] sowie die erheblichen Probleme während der Inbetriebnahme des 320-kV-Kabelprojekts *Südwestlink* in Schweden. Im Fall des Südwestlinks in Schweden werden seit Ende 2019 über 500 Kabelmuffen ausgetauscht, wodurch sich die geplante Inbetriebnahme um voraussichtlich ein Jahr verzögern wird [SVT2019]. Die bisher gesammelten Erfahrungen aus diesen Projekten sind zwar sehr wichtig und hilfreich für den geplanten

² Mit steigender Spannung, und dadurch steigendem Kabelquerschnitt, sinkt die maximale Kabellänge, die transportiert werden kann.

Netzausbau, jedoch kommen mit Trassenlängen von bspw. rund 750 km für den *Südlink*-Korridor an Land völlig neue Herausforderungen auf die verantwortlichen Kabelhersteller und Übertragungsnetzbetreiber zu.

Für eine bessere Einschätzung der genannten Dimensionen soll im Folgenden ein kurzes Rechenbeispiel dienen, wobei die genaue Berechnung in [Bra2019] zu finden ist. Das Beispiel soll eine erste Näherung für die Ausfallhäufigkeiten eines herkömmlichen 525-kV-Gleichstromkabels geben. Es wird dabei eine Kabeltrasse mit einer Länge von ca. 750 km mit zwei 525-kV-Gleichstromkabelsystemen und jeweils einer Nennleistung von 2 GW betrachtet. Die Gesamtnennleistung dieser Strecke beträgt somit 4 GW und würde in der Realität der geplanten *Südlink*-Verbindung vom Raum Hamburg in den Raum Stuttgart entsprechen. Da für kunststoffisolierte DC-Kabel mit solch einer Spannung noch keine Betriebserfahrung und noch keine statistischen Ausfalldaten vorliegen, basiert die Rechnung auf den Ausfalldaten aus der Cigré-Statistik für 380-kV-Drehstromkabelsysteme aus dem Jahr 2009 [Cig2009]. Da sich die dort aufgeführten Fehlerhäufigkeiten auf das gesamte Drehstromkabelsystem beziehen, werden die Fehlerhäufigkeiten gedrittelt, um sie auf ein einzelnes Gleichstromkabel anwenden zu können. Mit den genannten Annahmen ergibt sich für ein einzelnes Gleichstromkabel mit einer Länge von 750 km eine Ausfallhäufigkeit von ca. 0,7 Fehlern pro Jahr. Insgesamt sind für den *Südlink*-Korridor zwei Kabelsysteme mit jeweils zwei Gleichstromkabeln (Plus- und Minuskabel) geplant. Für das gesamte System würde sich im Worst-Case-Szenario demnach eine Ausfallhäufigkeit von 2,8 Fehlern pro Jahr ergeben. Mit einer mittleren Reparaturdauer von ca. 600 Stunden pro Fehler aus der oben genannten Cigré-Statistik ergibt sich eine durchschnittliche Nichtverfügbarkeit für das Gesamtsystem von bis zu 70 Tagen im Jahr bzw. 35 Tagen für ein Kabelsystem von 2 GW. Zwar kann bei Verwendung eines zusätzlichen metallischen Rückleiters noch die Hälfte der Nennleistung eines Kabelsystems von 1 GW übertragen werden, aber es wird trotzdem deutlich, wie wichtig das Design eines Kabelsystems und der dazugehörigen Komponenten für eine zuverlässige Energieversorgung in der Zukunft ist. In grober Abschätzung können für die Hälfte der Fehlerursachen die Kabelgarnituren, vorrangig Kabelmuffen, genannt werden. In dem betrachteten Beispiel des *Südlink*-Korridors würden bei einem Kabeldoppelsystem und einer Kabellieferlänge von einem Kilometer ungefähr 3000 Muffen benötigt.

Als Isoliermaterial für Kabelmuffen kommen bevorzugt Elastomere wie Ethylen-Propylen-Diene-Monomer (EPDM) oder Silikonelastomere³ (engl.: *Silicone Rubber*, SiR) zum Einsatz. Aufgrund der hervorragenden mechanischen und dielektrischen Eigenschaften wird im AC-Bereich verstärkt SiR verwendet, jedoch zeigt SiR unter Gleichspannungsbeanspruchung ein hohes Potenzial zur Raumladungsansammlung. Im Vergleich zu SiR besitzt EPDM im Allgemeinen einen höheren spezifischen elektrischen Widerstand, welcher zusätzlich eine geringere Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit aufweist. Dadurch ist die Ansammlung von Raumladungen in EPDM weniger stark ausgeprägt als in SiR [Qua2015]. Im HGÜ-Bereich werden aus diesem Grund bisher ausschließlich Muffen aus EPDM eingesetzt. Nichts desto trotz sind bessere mechanischen Eigenschaften sowie die größere Erfahrung in der Herstellung nur zwei der Gründe, auch Silikonelastomere weiterhin zu untersuchen und für den Einsatz in HGÜ-Kabelmuffen zu optimieren. Bei XLPE handelt es sich um ein teilkristallines Material mit großen Bereichen regelmäßiger Polymerstruktur, welches somit den Ansatz eines hochreinen Isolierstoffs ermöglicht. Dahingegen sind Silikonelastomere nahezu vollständig amorph mit ungeordneten Molekülketten und Verunreinigungen, wie z. B. Kieselsäure oder Platin als Katalysator, weswegen nur der Ansatz mit Nanofüllstoffen zur Optimierung bleibt. Durch die Verwendung von Nanofüllstoffen können gezielt Haftstellen im Isolierstoff eingebracht werden, womit sich die elektrischen Eigenschaften beeinflussen lassen. Dazu zählen vor

³ Die chemische Abkürzung lautet VMQ, im Weiteren wird die umgangssprachlich häufiger verwendete Abkürzung SiR verwendet.

allem eine erhöhte elektrische Festigkeit sowie eine verringerte Ansammlung von Raumladungen innerhalb des Isolierstoffs [Maz2013]. Während XLPE seit einiger Zeit intensiver Forschungsgegenstand bzgl. der Raumladungsproblematik ist und bereits eingesetzt wird, müssen erst noch grundlegende Untersuchungen an Silikonelastomeren mit Nanofüllstoffen durchgeführt werden [Mon2005], [Maz2013].

Die vorliegende Arbeit soll helfen, ein besseres Verständnis für die elektrischen Eigenschaften von Silikonelastomeren unter Gleichspannungsbeanspruchung zu gewinnen und den Einfluss von Nanofüllstoffen auf das elektrische Verhalten sowie die Ladungstransportmechanismen besser zu verstehen. Als Silikonelastomer wird ein Standard-Flüssigsilikonelastomer (engl.: *Liquid Silicone Rubber*, LSR) verwendet, welches bereits für HVAC-Kabelmuffen eingesetzt wird. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Nanofüllstoff handelt es sich um einen industriell hergestellten Ruß (engl.: *Carbon Black*, CB), der bisher lediglich in hohen Konzentrationen für die halbleitenden Schichten im Kabel selbst (sog. innere und äußere Leitschicht) sowie in den Kabelgarnituren, in Form von Deflektoren zur Feldsteuerung, Anwendung findet. Ein wichtiger Vorteil von nanoskaligem CB als Füllstoff in LSR ist, dass die Hersteller von Kabelgarnituren auf ihre langjährigen Erfahrungen bzgl. des Einflusses von CB auf die mechanischen Eigenschaften des LSR sowie den Produktionsprozessen zurückgreifen können.

Für ein besseres Verständnis der Thematik werden in Kapitel 2 zunächst der aktuelle Stand der HGÜ-Technologie, die Grundlagen der eingesetzten Stromrichter und die Eigenschaften der eingesetzten Isolierstoffe vorgestellt. Anhand eines konkreten Beispiels einer 320-kV-Kabelmuffe werden zwei unterschiedliche Feldsteuerkonzepte vorgestellt. Der Einfluss von Nanofüllstoffen auf den Ladungstransport wird mittels Modellvorstellungen aus der Literatur aufgezeigt. Neben der Theorie zu grundlegenden elektrischen Eigenschaften, wie die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die Permittivität oder die elektrische Festigkeit, werden zum besseren Verständnis der Ladungstransportmechanismen die Methode der thermisch stimulierten Ströme (engl.: *Thermally Stimulated Currents*, TSC) und die PEA-Methode (engl.: *Pulsed Electro-Acoustic*) zur Untersuchung der Raumladungsverteilung beschrieben. Darauf aufbauend werden in Kapitel 3 die Ziele der Arbeit und die zentralen Forschungsfragen hergeleitet. Die Charakterisierung der grundlegenden elektrischen Eigenschaften sowie die Untersuchung der Partikelverteilung im LSR erfolgen in Kapitel 4. Des Weiteren werden in Kapitel 5 sowie in Kapitel 6 die jeweiligen Messverfahren und die gewonnenen Ergebnisse aus den TSC- und PEA-Untersuchungen diskutiert. Die notwendigen Optimierungen der eingesetzten Messverfahren und des jeweiligen Versuchsaufbaus werden dabei ebenfalls beschrieben. Zudem werden, basierend auf den Ergebnissen, Modelle für den Ladungstransport aufgestellt und diskutiert. Abschließend folgen eine Zusammenfassung der Erkenntnisse sowie ein Ausblick für das weitere Vorgehen und Empfehlungen in Kapitel 7.

2 Erkenntnisstand und Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf den Stand des Wissens und der Technik von HGÜ-Kabelsystemen eingegangen. Ausgehend von den Anforderungen an Gleichspannungssysteme werden aktuelle Übertragungstechnologien und deren Einflüsse beschrieben. Anschließend werden wichtige HGÜ-Kabeltypen, dort eingesetzte Kabelgarnituren und deren Isoliermaterialien erläutert. Es wird weiterhin ein Überblick über existierende Kunststoffe für den Einsatz in Kabelgarnituren gegeben. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf die Eigenschaften der in Kabelmuffen eingesetzten Elastomere gelegt. Zur Veranschaulichung der Herausforderungen in Gleichspannungssystemen wird als Beispiel die Feldverteilung in einer 320-kV-Kabelmuffe simuliert. Es werden dabei gängige Feldsteuerkonzepte in Form von geometrischer und nichtlinear resistiver Feldsteuerung für DC-Kabelmuffen vorgestellt. Im nächsten Abschnitt werden die Grundlagen zu den wichtigsten Ladungstransportmechanismen in polymeren Isolierstoffen vorgestellt. Als besonderer Faktor wird der Einfluss von nanoskaligen Füllstoffen und die damit verbundenen Interzonen und Haftstellen beschrieben. Abschließend werden die theoretischen Grundlagen für die in dieser Arbeit angewendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben.

2.1 HGÜ-Kabelsysteme

2.1.1 Betriebszustände in HGÜ-Kabelsystemen

In HGÜ-Kabelsystemen eingesetzte Isolierstoffe sind bei Gleichspannungsbeanspruchung neben den gewünschten, stationären Betriebszuständen mit einer rein resistiven Verteilung des elektrischen Feldes auch weiteren, deutlich kritischeren Betriebszuständen ausgesetzt und müssen deswegen gewissen Anforderungen genügen. Vor allem die dielektrischen Materialeigenschaften der eingesetzten Isolierstoffe sind sehr wichtig, und neben Ein- und Ausschaltvorgängen muss bspw. auch ein Polaritätswechsel der anliegenden Gleichspannung betrachtet werden. Generell bestimmt bei transienten Vorgängen das Verhältnis der Permittivitäten zueinander die Feldverteilung, und es ergibt sich ein kapazitives Feldbild. Bei reiner Gleichspannungsbeanspruchung hingegen sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Materialien ausschlaggebend und bestimmen das Aussehen des stationären Strömungsfeldes. Zur Veranschaulichung der genannten Vorgänge sind in Abbildung 2.1 jeweils die prinzipiellen Verläufe der Spannung U und der Raumladungsdichte ρ_{RL} für ein HGÜ-Kabel über der Zeit dargestellt. Sind zu Beginn (Bereich I) keine Raumladungen vorhanden und existiert kein Temperaturgradient innerhalb der Isolierung, so bestimmen ausschließlich die Permittivitäten die kapazitive Feldverteilung. Nach Erreichen der Betriebsspannung U_{DC} dauert es aufgrund des Raumladungsaufbaus noch eine gewisse Zeit (Bereich II) bis sich eine rein resistive Feldverteilung einstellt (Bereich III). Im Falle eines Polaritätswechsels (Bereich IV) müssen sich die zuvor angesammelten Raumladungen neu ausrichten, und es vergeht wieder eine gewisse Zeit, bis ein rein resistiver Zustand vorliegt. Durch die Integration von immer mehr erneuerbaren Energien nimmt die Fluktuation der Stromerzeugung erheblich zu, und die Kabelsysteme unterliegen immer häufiger den in Abbildung 2.1 dargestellten Betriebszuständen. Daraus wird ersichtlich, dass eine reine DC-Beanspruchung in HGÜ-Kabelsystemen selten vorliegt.

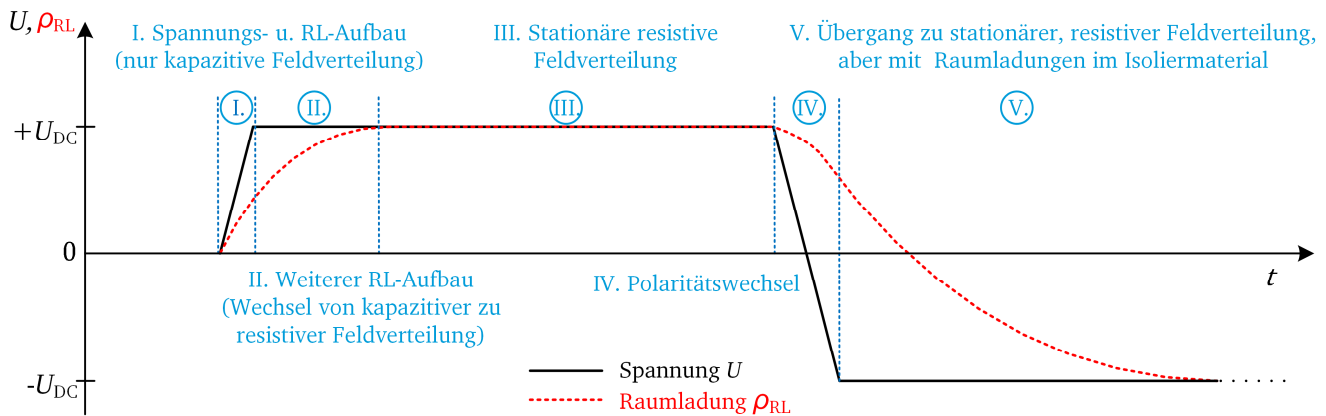


Abbildung 2.1: Prinzipieller Verlauf der Spannung und Raumladungsdichte für typische Gleichspannungsbeanspruchungen von Kabeln bei Einschaltvorgängen und Polaritätswechseln, nach [Kre1995], [Maz2013]

Bevor ein Kabel und die dazugehörigen Kabelgarnituren (Muffen und Endverschlüsse) in einem Netz eingesetzt werden, müssen die Komponenten zunächst geprüft werden. Speziell für die Prüfung von Kabelsystemen mit extrudierten Kabeln mit Gleichspannungen bis zu 525 kV werden die Prüfbedingungen in der Cigré-Broschüre *Cigré TB 496* [Cig2012] und der *IEC 62895* beschrieben. Danach wird das Kabel gemeinsam mit den Garnituren verschiedenen elektrischen und thermischen Prüfungen unterzogen. Erwähnenswert ist, dass in der genannten Norm gewisse Unterschiede in den Anforderungen an die Prüfungen mit überlagerten Stoßspannungen existieren. Dabei wird zwischen einer bipolaren und einer unipolaren Überlagerung der Stoßspannung, bezogen auf die Polarität der anliegenden Gleichspannung, unterschieden. Der Grund für diese Unterscheidung liegt an den zwei existierenden Stromrichtertechnologien, die für HGÜ-Systeme eingesetzt werden. Im nächsten Kapitel sollen kurz die wichtigsten Unterschiede beider Technologien und die Folgen für das eingesetzte Kabelsystem beschrieben werden.

2.1.2 Einfluss der Übertragungstechnologie (VSC und LCC) auf Kabelsysteme

In diesem Abschnitt werden die zwei aktuell eingesetzten Stromrichtertechnologien für HGÜ-Systeme beschrieben und Vor- und Nachteile herausgearbeitet. Die daraus resultierenden Folgen für die verwendeten Kabeltypen werden in Kapitel 2.1.3 dargestellt. Grundsätzlich werden die heute existierenden Technologievarianten anhand ihrer Betriebsweise im Netz in netzgeführte (fremdgeführte) Umrichter (LCC) und in selbstgeführte Umrichter (VSC) unterschieden. Der größte Vorteil der LCC-HGÜ liegt in der Spannungsfestigkeit heutiger Thyristoren und der damit hohen übertragbaren Leistung, die im Jahr 2019 die 10-GW-Marke überschritten hat. Hohe Leistungen von über 3 GW werden auch als sog. *bulk power transmission* bezeichnet und erfordern Spannungen von bis zu ± 800 kV. Da Thyristoren nicht abgeschaltet werden können, benötigt die LCC-HGÜ ein starkes AC-Netz mit speziellen Stromrichtertransformatoren für die Kommutierung der Thyristor-Schalter. Die Stromrichter benötigen AC-seitig eine Blindleistung zur Ansteuerung der Thyristoren, können aber selbst keine Blindleistung bereitstellen. Zur Unterdrückung der harmonischen Komponenten aus dem AC-Netz werden sehr große Filteranlagen in Form von Kondensatoren benötigt (sog. *Snubber*). Ein Richtungswechsel des Leistungsflusses wird durch einen Polaritätswechsel der Spannung erreicht, während sich die Stromflussrichtung nicht ändern lässt [Fuc2013], [Flo2009].

Die erste VSC-HGÜ wurde in den späten 1990er Jahren eingeführt, nachdem leistungsstarke Transistoren (engl.: *Insulated-Gate Bipolar Transistor*, IGBT) zur Verfügung standen. Der grundlegende Unterschied zu Thyristoren besteht darin, dass IGBTs abgeschaltet werden können und deswegen keine starken AC-Netze am Anschlussort mehr notwendig sind. Zusätzlich kann auf spezielle Stromrichtertransformatoren verzichtet werden, und die Filteranlagen fallen kleiner aus im Vergleich zur LCC-HGÜ. Ein Richtungswechsel des Leistungsflusses erfolgt für die VSC-HGÜ durch eine Richtungsänderung des Stromes, während die Spannungspolarität unverändert bleibt [Maz2013], [Flo2009], [Fuc2013].

Die VSC-HGÜ bietet zwar gegenüber der LCC-HGÜ viele Vorteile, jedoch liegt die aktuell maximal übertragbare Leistung bei einigen wenigen Gigawatt, und die zugehörigen Verluste heutiger VSC-Umrichterstationen fallen deutlich höher aus. Eingesetzt wird die VSC-HGÜ heute bevorzugt für Freileitungen und Erdkabel mit Leistungen von einigen wenigen Gigawatt. Höhere Leistungen sind ausschließlich mit einer LCC-HGÜ möglich. Während der Einsatz der LCC-HGÜ für Freileitungen keinerlei Grenzen darstellt, ist der Einsatz für Erdkabel auf bestimmte Kabeltypen beschränkt. Grund dafür sind die bereits erwähnten Raumladungen, die, vor allem für den Fall eines Spannungspolaritätswechsels, zu erhöhten elektrischen Feldstärken führen können. Aus diesem Grund ist die LCC-HGÜ für extrudierte Kabelsysteme bisher nicht weit verbreitet und auf Kabeltypen mit gewickelter Isolierung beschränkt [Maz2013]. Das leistungsstärkste extrudierte Kabelsystem in LCC-HGÜ-Technologie ist aktuell der *NemoLink* zwischen Belgien und Großbritannien mit einer Spannung von ± 400 kV und einer Übertragungsleistung von 1 GW [Sum2019]. Jedoch wird dort ein spezielles, mit Nanofüllstoffen optimiertes DC-XLPE verwendet, welches den Spannungspolaritätswechsel bei Temperaturen bis zu 90 °C ermöglicht [Mur2013].

Im nächsten Kapitel erfolgt zur Übersicht eine Einteilung der unterschiedlichen Kabeltypen anhand der jeweils eingesetzten Isolierstoffe und deren Eigenschaften.

2.1.3 Eingesetzte Kabeltypen

In diesem Abschnitt werden Kabeltypen vorgestellt, die zurzeit für HGÜ-Kabelsysteme zum Einsatz kommen. Es wird ein kurzer Überblick über die Anforderungen an aktuell eingesetzte Isoliermaterialien und zukünftige Entwicklungen gegeben. Unabhängig von der Spannungsart (AC oder DC) können die verschiedenen Kabeltypen anhand der Art der Kabelisolierung in vier Gruppen unterteilt werden (siehe Abbildung 2.2) [Maz2013], [Wor2009], [Kau2015].

Aktuell ist das MIND-Kabel der am häufigsten eingesetzte Kabeltyp in HGÜ-Systemen. Die Isolierung besteht aus Zellulosepapier und ist mit einem hochviskosen Öl oder Hatz getränkt. Diese Technologie wird für Spannungen von bis zu 525 kV und einer Übertragungsleistung von ca. einem Gigawatt für ein einzelnes Kabel eingesetzt, und bzgl. der Übertragungsstrecke sind MIND-Kabeln nahezu keine Grenzen gesetzt. Das mit ca. 600 km bisher längste HGÜ-Kabelsystem ist mit MIND-Kabeln ausgerüstet. Von Nachteil ist allerdings die Beschränkung der maximalen Leitertemperatur auf nur 55 °C, die eine höhere Übertragungsleistung unmöglich macht [Maz2013], [Kau2015].

Im Vergleich zu MIND-Kabeln besitzen ölgefüllte Kabel ebenfalls eine Isolierung aus gewickeltem Papier, jedoch wird hier ein niederviskoses Öl zum Imprägnieren verwendet. Um einen Öldurchfluss zu ermöglichen, muss der Innenleiter hohl sein und ein konstanter Öldruck von mindestens 10 bar über der gesamten Kabelstrecke gewährleistet werden. Dies limitiert die maximale Kabellänge auf unter 100 km. Die maximale Leitertemperatur von ölgefüllten Kabeln liegt bei etwa 80...85 °C, und sie können sowohl für AC- als auch für DC-Kabelsysteme eingesetzt werden [Maz2013], [EPR2004], [Kau2015].

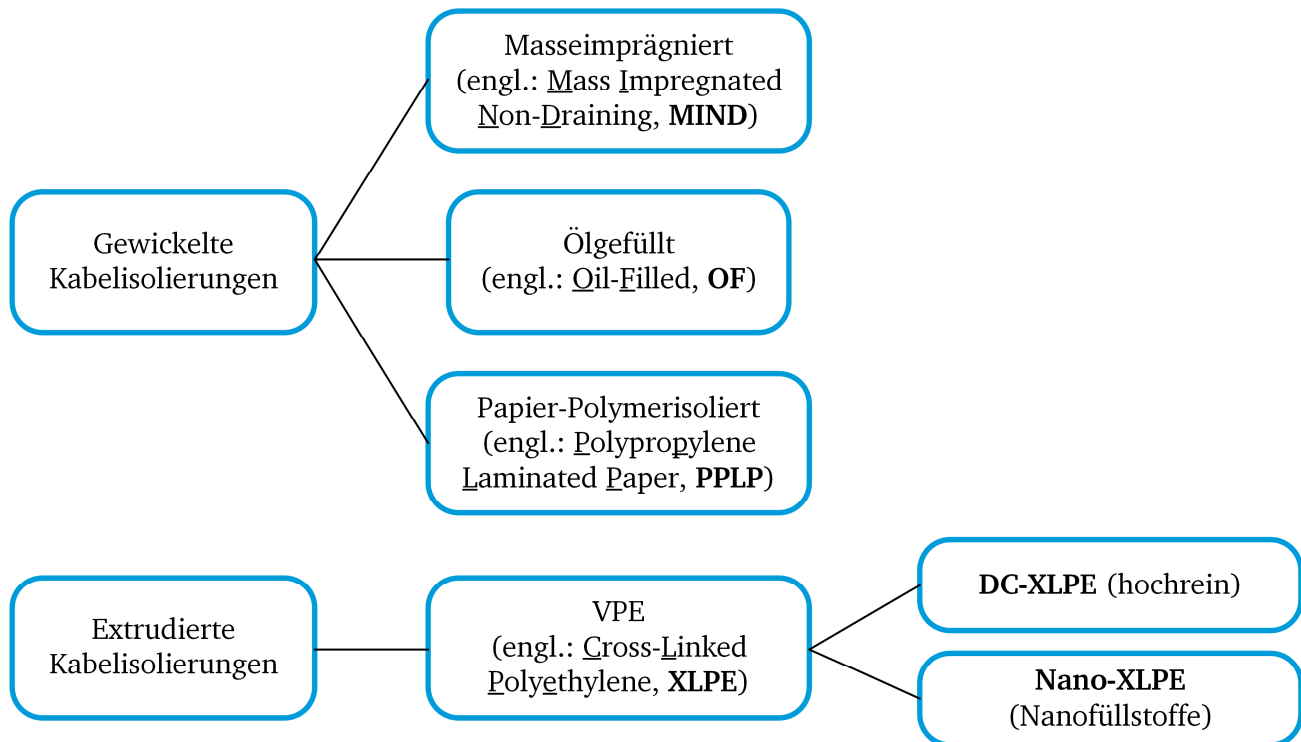


Abbildung 2.2: Einteilung verschiedener Kabeltypen anhand der Art der Isolierung, nach [Kau2015]

Einige Hersteller haben HGÜ-Kabelsysteme mit PPLP-Kabeln für Nennspannungen bis zu 600 kV entwickelt. Bei PPLP handelt es sich dabei um Polypropylen (PP)-Folien, die in sog. *Kraft*-Papier (Papier mit sehr hoher mechanischer Festigkeit) eingebettet sind. Der Aufbau ist ähnlich zum MIND-Kabel mit dem Unterschied, dass durch die höhere elektrische Festigkeit und die niedrigere spezifische Leitfähigkeit der PP-Lagen Betriebstemperaturen von bis zu 80 °C ermöglicht werden. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, das radiale elektrische Feld innerhalb der Isolierung durch die unterschiedlichen Materialien und Schichtdicken der Folien zu steuern. Von Nachteil ist allerdings der aufwendige Fertigungsprozess der Kabel und die Montage der Kabelgarnituren [Kau2015], [Maz2013], [Sie2003].

Extrudierte DC-Kabel haben generell den gleichen Aufbau wie extrudierte AC-Kabel, jedoch müssen dazu optimierte Isolierstoffe verwendet werden (siehe Abbildung 2.3). Aufgrund der Unterschiede in der elektrischen Beanspruchung, wie z. B. Raumladungen (siehe Abbildung 2.1), sind gängige Materialien aus der AC-Kabelisolierung nicht für die Anwendung in HGÜ-Kabeln geeignet. Während bei AC-XLPE⁴ die Menge und die Größe von Partikeln bzw. Verunreinigungen im Material als Qualitätsmerkmal herangezogen werden, müssen DC-Materialien darüber hinaus noch chemisch rein sein. Darunter verstehen sich jegliche Anteile an Vernetzungs-Spaltprodukten, die zur Ansammlung von Raumladungen führen können. Aus diesem Grund sind bisher alle installierten HGÜ-Kabelsysteme mit extrudierter Kabelisolierung als VSC-HGÜ realisiert, da mit dieser Stromrichtertechnologie kein Polaritätswechsel der Spannung stattfindet (siehe Kapitel 2.1.2). Aktuell werden zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze zur Optimierung von AC-XLPE verfolgt: Hochreines XLPE durch optimierte Fertigungsprozesse und der Einsatz von Nanofüllstoffen (siehe Abbildung 2.2).

⁴ Das am häufigsten eingesetzte Material in extrudierten Hochspannungskabeln ist XLPE. Zur Unterscheidung von XLPE für AC- oder DC-Kabelsysteme werden in dieser Arbeit die Bezeichnungen AC-XLPE und DC-XLPE verwendet.

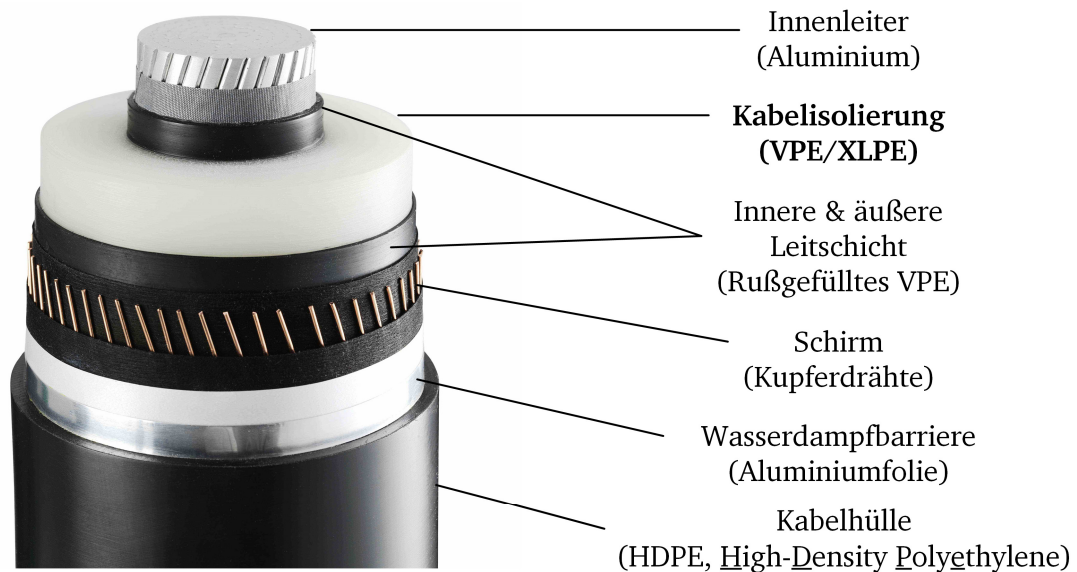


Abbildung 2.3: Aufbau eines extrudierten 525-kV-HGÜ-Landkabels mit Aluminiumleiter, nach [Gus2014]

Das Ziel beider Ansätze ist dabei, folgende Parameter des Polymers zu optimieren [Kha1997], [Maz2013]:

- Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstands (bzw. Verringerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit) und geringere Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur,
- Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit,
- Reduzierung der Raumladungsansammlung,
- Erhöhung der elektrischen Festigkeit unabhängig von der Temperatur und der Polarität.

Bereits vor einigen Jahren ist es Herstellern gelungen, ein hochreines DC-XLPE zu entwickeln, welches bereits seit 2013 im Offshore-Projekt *DolWin1* mit einer Gleichspannung von ± 320 kV eingesetzt wird [Gus2014]. Als wichtigstes Merkmal wird der höhere spezifische elektrische Widerstand in den Vordergrund gestellt, wodurch die Stromhöhe in der Isolierung bzw. das Aufheizen der Isolierung verringert und dadurch ein thermisches Weglaufen (engl.: *thermal runaway*) bei hohen Spannungen verhindert wird. Dieses Konzept wird durch die Darstellung in Abbildung 2.4 (rechts) verdeutlicht. Das neue hochreine DC-XLPE (grün) besitzt eine geringere spezifische elektrische Leitfähigkeit als das herkömmliche AC-XLPE (rot) und ermöglicht dadurch den Einsatz für höhere Spannungen. Seit Anfang 2020 hat diese Technologie bereits die PQ-Prüfung (Präqualifikation) für eine Gleichspannung von 525 kV erfolgreich bestanden und soll für die in Deutschland geplanten HGÜ-Korridorprojekte eingesetzt werden. Bereits seit dem Jahr 2014 wurde dieses System weiterentwickelt und ist bereits für eine Gleichspannung von 640 kV erfolgreich getestet worden [NKT2020].

Trotz der erzielten Optimierungen mit hochreinem DC-XLPE ist der Einsatz dieses Materials bisher auf die VSC-HGÜ-Technologie begrenzt, da hier keine Spannungspolaritätswechsel stattfinden (siehe Kapitel 2.1.2). Ein anderer Ansatz zur Optimierung der DC-Eigenschaften von XLPE ist daher der Einsatz von Nanofüllstoffen zur gezielten Steuerung der Raumladungsansammlung, um damit letztendlich einen Einsatz auch in der LCC-HGÜ-Technologie zu ermöglichen.

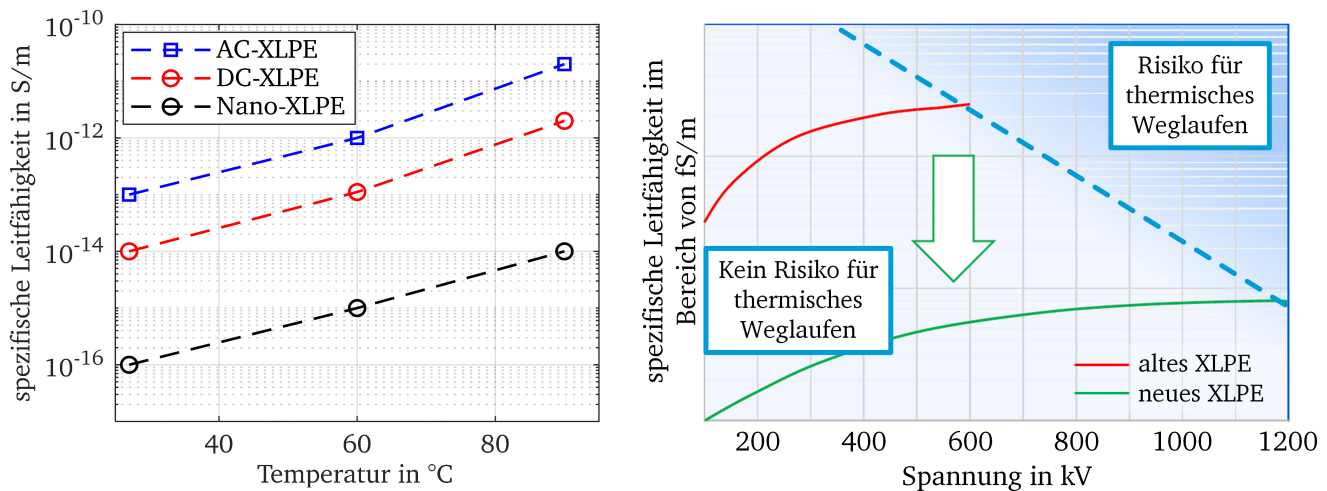


Abbildung 2.4: Links: Temperaturabhängige spezifische elektrische Leitfähigkeit von verschiedenen XLPE-Typen bei einer Feldstärke von 20 kV/mm, nach [Lee2014]; Rechts: Spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Spannung hinsichtlich der thermischen Stabilität (prinzipieller Verlauf), nach [Gus2014]

Der Schwerpunkt der Forschung mit Nanofüllstoffen liegt in Japan, wo bereits im Jahr 2012 für den VSC-HGÜ-Link *Hokkaido-Honshu* ein 250-kV-Kabelsystem mit Nano-XLPE eingesetzt wurde. Im Januar 2019 wurde mit dem entwickelten Nano-XLPE zwischen Großbritannien und Belgien die VSC-HGÜ-Strecke *Nemo Link* mit einer Gleichspannung von 400 kV erfolgreich in Betrieb genommen [Sum2019]. Ergebnisse von bisher durchgeführten PQ-Prüfungen bis 500 kV zeigen durchaus positive Ergebnisse, selbst bei Prüfungen mit Spannungspolaritätswechseln, was einen Einsatz in der LCC-HGÜ-Technologie ermöglicht [Kat2015]. Um den Einfluss von Nanofüllstoffen zu demonstrieren, ist in Abbildung 2.4 (links) die spezifische elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur bei einer elektrischen Feldstärke von 20 kV/mm dargestellt. Es wird deutlich, dass ausgehend von einem AC-XLPE die spezifische elektrische Leitfähigkeit zunächst aufgrund von optimierten Produktionsverfahren für das DC-XLPE etwas verringert werden konnte. Durch den Einsatz von Nanofüllstoffen lässt sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit für das Nano-XLPE um mehr als zwei Größenordnungen weiter verringern [Lee2014].

Im Vergleich zu HGÜ-Kabelsystemen arbeiten aktuelle HGÜ-Freileitungssysteme bei viel höheren Spannungen und Übertragungsleistungen. In China (Strecke Changji-Guquan) wurde bereits ein LCC-HGÜ-System mit einer Spannung von ± 1100 kV und einer Übertragungsleistung von 12 GW über eine Distanz von über 3000 km realisiert und Ende 2019 in Betrieb genommen [Hit2020]. Solche Spannungen und Übertragungsleistungen sind mit aktuellen Kabelsystemen schier unmöglich. Einer der limitierenden Faktoren ist dabei die Grenztemperatur der eingesetzten Isoliermaterialien im Kabel. Aus diesem Grund wurde bereits seit einigen Jahren ein neuer Kunststoff entwickelt und optimiert, der im Gegensatz zum XLPE nicht vernetzt werden muss und somit keine Vernetzungs-Spaltprodukte im Material verbleiben. Bei der sog. *P-Laser-Technologie* wird ein HPTE (engl.: *High-Performance Thermoplastic Elastomer*) verwendet, welches eine maximale Betriebstemperatur von bis zu 130 °C erlaubt. Dieses Material wurde bereits im Jahr 2016 erfolgreich als Kabelisolierung mit einer Gleichspannung von 600 kV geprüft [Pry2020]. In einem HGÜ-Kabelsystem wurde diese Technologie bisher noch nicht eingesetzt oder erprobt, jedoch soll diese Technologie in den geplanten 525-kV-HGÜ-Korridorprojekten in Deutschland für den *Südlink*-Korridor und den *Südostlink*-Korridor eingesetzt werden. Aktuell finden von Seiten aller großer Kabelhersteller weitere Entwicklungen statt, um die maximale Übertragungsleistung mit extrudierten Kabelsystemen weiter zu steigern [Mon2017].

2.1.4 Eingesetzte Kabelgarnituren

Die häufigste Fehlerquelle in Erdkabelsystemen sind die Kabelgarnituren und im Besonderen die Kabelmuffen zur Verbindung der nur in endlicher Länge produzierbaren Kabelstücke. Zur Verlegung von Landkabeln werden die gefertigten Kabelstücke auf spezielle Kabeltrommeln aufgewickelt und an den gewünschten Ort transportiert. Im Hochspannungsbereich sind aus diesen transportbedingten, aber auch aufgrund von mechanischen Herausforderungen die Kabellängen auf ein bis zwei Kilometer begrenzt⁵. Dies verdeutlicht, dass bei langen Übertragungsstrecken eine Vielzahl von Kabelmuffen eingesetzt werden müssen.

Vereinfacht ist eine Kabelmuffe als „isolierende und vollständig schützende Verbindung zwischen zwei (oder mehr) Kabeln“ gemäß der Cigré-Broschüre *Cigré TB 177* definiert [Cig2001]. Als Hauptaufgaben einer Kabelmuffe sind dabei folgende Punkte aufgeführt [Cig2001]:

- 1) Gleichmäßige Verteilung der elektrischen Spannung (elektrische Feldstärke) zwischen Innenleiter und Erde, was eine gut funktionierende Feldsteuerung für alle Betriebszustände voraussetzt;
- 2) Vermeidung von Lufteinschlüssen und Partikeln zwischen Kabel- und Muffenisolierung;
- 3) Ableiten von Fehlerströmen gegen Erde (Verbindung zu metallischen Schirmen der Kabel);
- 4) Physischer Schutz gegen äußere Einflüsse.

Von den oben genannten Punkten ist vor allem die gleichmäßige Verteilung der elektrischen Feldstärke eine große Herausforderung für HGÜ-Kabelmuffen, da diese einer Vielzahl von Betriebszuständen ausgesetzt sind (siehe Abbildung 2.1). Ein wichtiger Unterschied bzgl. des Aufbaus und vor allem der Anzahl an Kabelmuffen besteht zwischen Seekabeln und Landkabeln. Dazu werden Kabelmuffen für Hochspannungskabelsysteme zunächst in drei Kategorien eingeteilt [Cig2012]:

- Fabrikmuffen (engl.: *factory joint*): Verbindung zwischen zwei fertig extrudierten Kabelstücken (ohne Schirm oder andere äußere Hüllen) unter reinen Fabrikbedingungen;
- Reparaturmuffen (engl.: *repair joint*): Verbindung zwischen zwei fertiggestellten Kabelstücken (mit Schirm und allen anderen äußeren Hüllen) in der Fabrik;
- Feldmuffen (engl.: *field joint*): Verbindung zwischen zwei vollständig fertiggestellten Kabelstücken vor Ort während der Kabelverlegung.

Eine weitere Klassifizierung findet für die Art der Muffenisolierung statt, und es wird zwischen „gewickelten“ und „vorgefertigten“ Muffen unterschieden. Bei den gewickelten Muffen werden entweder Papier (mit anschließender Öl-Imprägnierung) oder Kunststofffolien verwendet. Vorgefertigte Muffen (engl.: *pre-moulded* oder *pre-fabricated joints*) besitzen als Isoliermaterial ein Elastomer und werden im fertigen Zustand auf das Kabel geschoben (daher auch häufig als Aufschiebe-Muffe bezeichnet) [Maz2019]. Eine genauere Beschreibung der dort eingesetzten Elastomere erfolgt in Kapitel 2.2.2. An dieser Stelle sollen die Besonderheiten und Unterschiede zwischen den Fabrik- und Feldmuffen kurz erläutert werden, da im Bereich von HGÜ-Kabelsystemen mit extrudierter Kabelisolierung am häufigsten diese beiden Muffen-Typen verwendet werden.

⁵ Die maximale Länge nimmt mit steigender Spannung ab und beträgt bei 320 kV etwa 1,5 km bis 2 km und bei 525 kV etwa 1 km bis 1,5 km [Maz2013].

Fabrikmuffen werden vor allem für Seekabel mit typischen Längen von über 100 km eingesetzt. Mit speziellen Kabelgeschiffen können Seekabel mit einer Gesamtlänge von bis zu 160 km am Stück transportiert werden [Wor2009]. In der Produktion von extrudierten Kabeln müssen jedoch die eingesetzten Komponenten, wie z. B. Filteranlagen, nach einer Extrusionslänge von ca. 20 km regelmäßig gereinigt werden [EPR2004]. Um die einzelnen Teilstücke anschließend zu verbinden, werden die Innenleiter miteinander verschweißt und Folien aus XLPE unter kontrollierten Bedingungen aufgebracht, erhitzt und anschließend vernetzt. Dadurch besitzen Fabrikmuffen exakt denselben Isolierstoff wie das Kabel selbst, und Probleme aufgrund von Installationsfehlern oder Raumladungsansammlungen, bedingt durch unterschiedliche spezifische elektrische Leitfähigkeiten der Kabel- und Muffenisolierung, werden vermieden. Der typische Aufbau einer Fabrikmuffe für extrudierte Kabel ist in Abbildung 2.5 (oben) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass sich der Hauptdurchmesser der Fabrikmuffe kaum von dem des Kabels unterscheidet, wodurch ein einfaches Aufwickeln der gesamten Kabellänge für den Transport möglich ist. Die Herstellung von Fabrikmuffen dauert zwar mehrere Tage, aber das Ergebnis sind lange Kabelstücke von über 100 km, die direkt auf die Verlegeschiffe gewickelt und transportiert werden können. Beispielsweise würden für eine Kabelstrecke von 200 km an Land für jedes Kabel etwa 150 bis 200 Feldmuffen benötigt, während für ein Seekabel nur etwa zehn Fabrikmuffen notwendig sind [Maz2013].

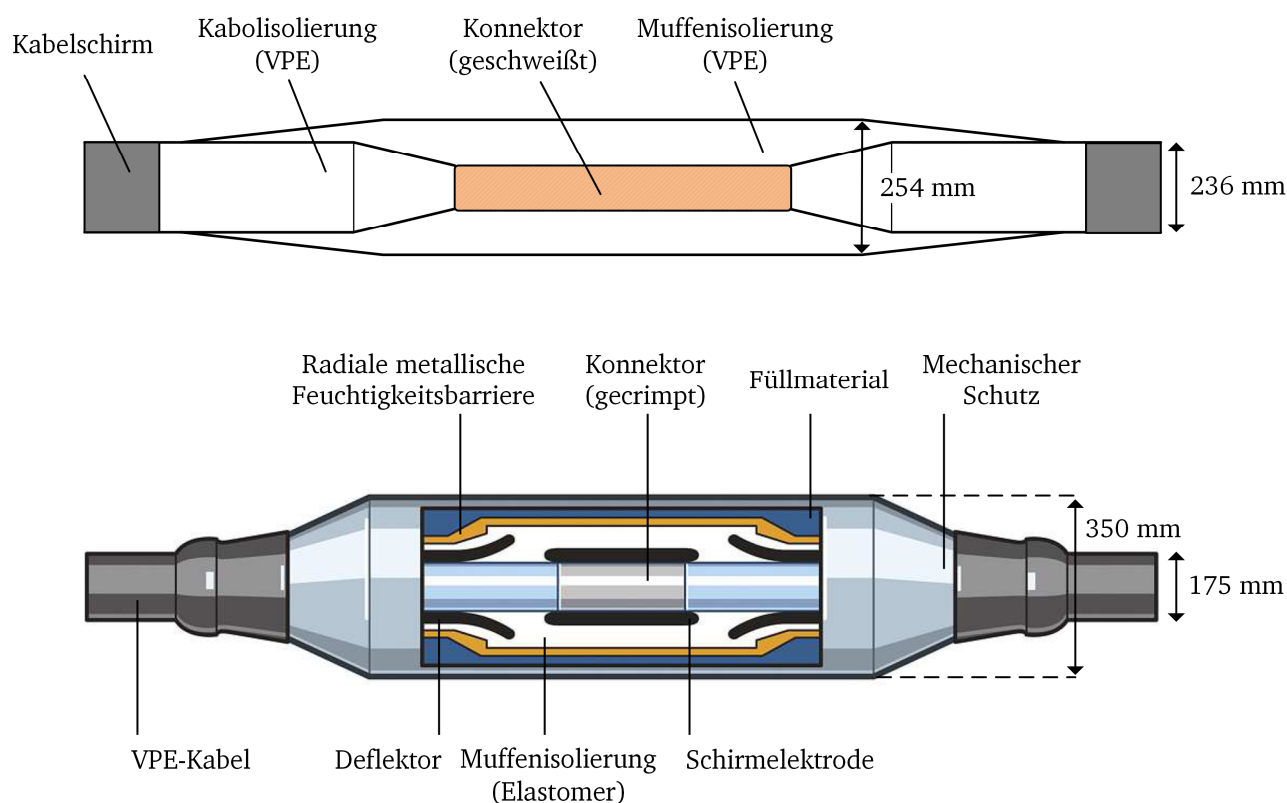


Abbildung 2.5: oben: Typischer Aufbau einer Fabrikmuffe für 500 kV (DC), nach [Mar2004]; unten: Aufbau einer geometrisch gesteuerten Aufschiebemuffe für 550 kV (AC), nach [Vog2010], [Hin2011]

Für Feldmuffen findet eine weitere Unterscheidung in einteilige oder mehrteilige Muffen statt. Einteilige Muffen müssen vor Ort lediglich über die präparierten Kabel aufgeschoben werden, während mehrteilige Muffen, auch bekannt als Stecksysteme, in der Regel aus drei Einzelkomponenten vor Ort fertiggestellt werden [Hin2011]. An dieser Stelle soll der Fokus auf die einteiligen, vorgefertigten Feldmuffen gerichtet sein, da diese als vollständige Komponente nach IEC 62895 stückgeprüft sind und eine

geringere Montagedauer benötigen. Solche Aufschiebemuffen unterscheiden sich im Aufbau grundsätzlich je nach Kabelisolierung und der Art der Betriebsspannung (AC oder DC). In Abbildung 2.5 (unten) ist der Aufbau einer typischen Aufschiebemuffe für extrudierte Kabel dargestellt. Auf die Erläuterung der Funktion der einzelnen Komponenten wird an dieser Stelle verzichtet, da in Kapitel 2.3.2 die Feldverteilung einer solchen Muffe im Detail beschrieben wird. Das wichtigste Merkmal an dieser Stelle ist der Vergleich der beiden Hauptdurchmesser der Muffen und der Kabel. Im Vergleich zur Fabrikmuffe ist die Aufschiebemuffe fast doppelt so dick wie das verwendete Kabel⁶. Wie bereits beschrieben erfolgt die Fertigung von Fabrikmuffen aus dem gleichen Isolierstoff wie die der Kabelisolierung selbst. Im Fall von vorgefertigten Aufschiebemuffen entstehen Grenzflächen zwischen der Kabel- und der Muffenisolierung. Die Qualität der Grenzfläche ist neben dem elektrischen, mechanischen und thermischen Design eine der wichtigsten Faktoren für eine zuverlässig funktionierende Kabelmuffe. Aus diesem Grund werden vorgefertigte Muffen generell größer dimensioniert, um auf der sicheren Seite zu sein.

2.2 Eingesetzte Kunststoffe in der Kabeltechnik

2.2.1 Klassifizierung hochpolymerer Isolierstoffe

In der Elektrotechnik spielen hochpolymere Kunststoffe neben anderen Materialien, wie z. B. Glas, Porzellan oder Isolierölen eine wichtige Rolle und finden einen breiten Anwendungsbereich. Für eine bessere Einordnung der verwendeten Materialien für Kabel und für Garnituren wird in Abbildung 2.6 zunächst eine klassische Einteilung von hochpolymeren Kunststoffen in drei Gruppen vorgenommen.

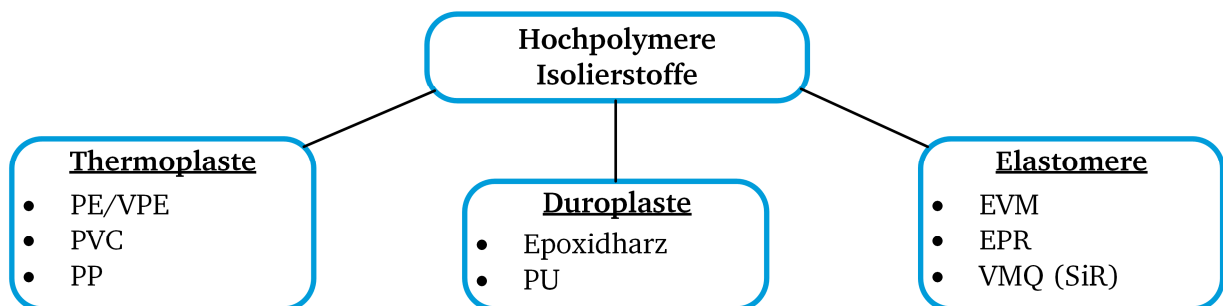


Abbildung 2.6: Gebräuchliche Kunststoffe in der Elektrotechnik (Abkürzungen werden im Text erläutert), nach [Küc2017]

Thermoplastische Materialien können nach ihrer Vernetzung bei erhöhter Temperatur in einen schmelzflüssigen Zustand gebracht werden und erstarren nach einer Abkühlung wieder. Eingesetzt werden sie beispielsweise im Bereich der Kabelisolierung und für Kondensatordielektrika. Findet im Gegensatz zu Thermoplasten eine mehrdimensionale Vernetzung der Polymerketten statt, so spricht man von Duroplasten. Durch die Vernetzung kann der Werkstoff nicht mehr schmelzen und wird oberhalb der Glasübergangstemperatur lediglich weichelastisch, bis bei weiterer Erwärmung eine irreversible Zerstörung stattfindet. Duroplaste sind formstabil und lassen sich nach erfolgter Vernetzung nur noch mechanisch bearbeiten. Vernetztes Polyethylen wird in der Literatur zu den Thermoplasten gezählt, jedoch wird XLPE in der Praxis durch zusätzliche Vernetzung von Polyethylen (PE) gewonnen und liegt letztendlich in duroplastischer Form vor. Ein weiteres wichtiges Duroplast sind Epoxidharze zur Herstellung von Isolierkörpern, wie z. B. Stützisolatoren in gasisolierten Schaltanlagen (GIS) [Küc2017].

⁶ Es wird darauf hingewiesen, dass die Hauptdurchmesser beider Kabel unterschiedlich sind. Bezogen auf den jeweiligen Kabeldurchmesser ist die Fabrikmuffe um etwa 7 % dicker, wobei die Aufschiebemuffe um nahezu 100 % dicker ist als das Kabel selbst.

Werden im Gegensatz zu den Duroplasten die Polymerketten untereinander nur sehr lose räumlich miteinander vernetzt, so entstehen Elastomere. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie bereits bei Betriebstemperaturen einen elastischen Charakter aufweisen. In Abbildung 2.6 findet eine Unterteilung von Elastomeren, die als Werkstoffe für elektrische Betriebsmittel geeignet sind, in drei Untergruppen statt. Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke (EVM) werden je nach Gehalt an Vinylacetat (VAC) vor allem für Kabelummantelungen und –Beschichtungen verwendet. Weitere Anwendungsbeispiele sind Dichtungen, Folien oder auch flexible Rohre. Im Bereich der HGÜ-Kabelsysteme spielen diese Art der Elastomere jedoch keine besondere Rolle. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass begrifflich zwischen einem Kautschuk und einem Elastomer unterschieden wird. Vereinfacht betrachtet werden Elastomere im un- vernetzten Zustand als Kautschuk bezeichnet bzw. ist Kautschuk ein Ausgangsprodukt zur Herstellung von Elastomeren⁷ [Kin2003].

Die Materialbezeichnung Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR) bezieht sich auf die beiden Polymere Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM) und Ethylen-Propylen-Dien (EPDM, M-Gruppe). Beide Materialtypen haben eine vollständig gesättigte Kohlenwasserstoff-Hauptkette und weisen dadurch eine sehr gute Ozon- und Wärmebeständigkeit auf. Der Grad der Kristallinität von EPDM kann durch den Ethylen-Gehalt eingestellt werden, wobei die Kristallinität mit höherem Ethylen-Gehalt zunimmt. Aus EPM wird durch einen steigenden Dien-Gehalt ein EPDM-Kautschuk gewonnen. Ein höherer Dien-Gehalt bedeutet eine höhere Anzahl von Kohlenstoff-Doppelbindungen und bewirkt eine höhere Vernetzungsgeschwindigkeit, aber eine geringere Alterungs- und Witterungsbeständigkeit [Kin2003]. Für extrudierte HGÜ-Kabelgarnituren wird heute vorwiegend EPDM aufgrund seiner besseren DC-Eigenschaften eingesetzt.

Aus Sicht der Elektrotechnik bilden innerhalb der Elastomere die Gruppe der Silikonelastomere (VMQ) eine sehr wichtige Gruppe mit zahlreichen Anwendungen. Aus diesem Grund werden in Kapitel 2.2.2 Silikonelastomere im Detail beschrieben. Neben den unterschiedlichen Silikontypen wird auch auf die Herstellungsvarianten und deren Vor- und Nachteile eingegangen. Der Fokus liegt dabei auf Silikonelastomeren, die für den Einsatz als Isoliermaterial in HGÜ-Kabelgarnituren infrage kommen.

2.2.2 Einsatz von Elastomeren in Kabelgarnituren

Die in diesem Kapitel beschriebenen Materialien kommen in Kabelmuffen und Kabelendverschlüssen zum Einsatz, aber aufgrund der höheren Stückzahl und des kompakteren Designs wird der Fokus auf Kabelmuffen gelegt. Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, werden für polymere Erdkabel bevorzugt vorgefertigte und stückgeprüfte Aufschiebemuffen verwendet. Eine der wichtigsten Kriterien für eine gut funktionierende Kabelmuffe ist die Beschaffenheit der Grenzfläche zur Kabelisolierung. Neben Verunreinigungen und rauen Oberflächen sind Lufteinschlüsse innerhalb der Grenzfläche zu vermeiden. Von großer Wichtigkeit ist dabei, vor allem für die Gruppe der Aufschiebemuffen, dass ein gewisser Anpressdruck im Bereich der Grenzfläche gewährleistet ist. Mit ansteigendem Anpressdruck kann dabei eine erhebliche Erhöhung der dielektrischen Festigkeit des Gesamtsystems erreicht werden [Cig2002], [Kin2003]. Für einen hohen Anpressdruck müssen die Kabelmuffen aus einem elastischen Material gefertigt sein, und aus diesem Grund kommen für Aufschiebemuffen bevorzugt Materialien wie EPDM oder Silikonelastomere (VMQ) zum Einsatz. Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf der Charakterisierung und Optimierung eines bestimmten Silikonelastomers, doch an dieser Stelle soll zunächst ein genereller Vergleich von EPDM und SiR vorgenommen werden.

⁷ Eine genauere Definition der Begriffe Kautschuk und Elastomer findet sich in [Abt2018].

Silikonelastomere basieren auf einer Polymerkette aus Silizium-Sauerstoffatomen (Si-O-Bindung, Siloxan-Kette), EPDM dagegen auf organischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (C-C-Bindung). Aufgrund der höheren Bindungsenergie⁸ der Si-O-Bindung im Vergleich zur C-C-Bindung besitzen Silikonelastomere von Natur aus eine höhere Ozon-, UV- und Wärmebeständigkeit als EPDM. Aufgrund der chemischen Struktur und der hohen Bindungsenergie weist SiR zudem eine hohe Stabilität der mechanischen und elektrischen Eigenschaften, wie z. B. der Durchschlagfestigkeit, über einen weiten Temperaturbereich auf. Während EPDM solch ein Verhalten für Temperaturen innerhalb von -40 °C bis +100 °C aufweist, bleibt SiR innerhalb eines Bereichs von -50 °C bis +180 °C weitestgehend stabil [Ye2018a], [Lam2003]. Ein weiterer Vorteil von SiR ist seine äußerst geringe Alterung während des Betriebs, selbst bei einer langen Vorbelastung unterhalb der Durchbruchfeldstärke [Lam2003]. Die geringere Alterung von SiR im Vergleich zu EPDM kann mit dem sog. Lebensdauer-Exponenten⁹ (engl.: *life-time exponent*) n angegeben werden und liegt für EPDM bei etwa 20 und für SiR weit über 40, wobei zu beachten ist, dass diese Werte für eine Beanspruchung unter Wechselspannung ermittelt wurden. Für eine Beanspruchung mit Gleichspannung gibt es in der Literatur bisher keine Angaben zu den Lebensdauer-Exponenten von EPDM oder SiR [Ye2018a], [Maz2019]. Ein weiterer sehr wichtiger Vorteil von SiR ist die höhere Elastizität des Materials gegenüber EPDM. Dies ist vor allem bzgl. der hohen Anforderungen an den zuvor beschriebenen Anpressdruck zwischen Kabel- und Muffenisolierung von großer Bedeutung. Für andere Anwendungen, wie z. B. Freiluftisolatoren, spielen die hervorragende Hydrophobieigenschaften von SiR eine wichtige Rolle, während diese Eigenschaft für den inneren Isolationskörper von Kabelgarnituren keine Rolle spielt.

Aufgrund der beschriebenen Vorteile werden Silikonelastomere als das Standard-Material für HVAC-Kabelmuffen eingesetzt. Im Gegensatz dazu wird aktuell in Kabelmuffen für HGÜ-Kabelsysteme weitestgehend EPDM von den großen Herstellern verwendet [Sör2009], [Gus2014]. In der Literatur werden vorwiegend die niedrigere spezifische elektrische Leitfähigkeit von EPDM und die damit verbundene geringere Ansammlung von Raumladungen an der Grenzfläche zur Kabelisolierung genannt. Die angesprochene niedrigere spezifische Leitfähigkeit von EPDM ist der von aktuellem DC-XLPE sehr ähnlich (vor allem über einem großen Temperaturbereich), und aufgrund des geringeren Unterschieds in der spezifischen Leitfähigkeit kommt es nur zu einer sehr geringen Grenzflächenpolarisation [Maz2019], [Ye2018a], [Qua2015]. Nichts desto trotz sind die vielen positiven Eigenschaften von Silikonelastomeren nicht von der Hand zu weisen, und einige Hersteller sind bestrebt, diese Materialien ebenfalls für die Anwendung in HGÜ-Kabelmuffen zu optimieren.

Da die Gruppe der Silikonelastomere unterschiedliche Silikontypen umfasst, soll an dieser Stelle ein kurzer Überblick über vorhandene Silikonelastomere und deren Einsatz für Kabelgarnituren gegeben werden. Im Vergleich zu anderen Silikongruppen, wie z. B. Silikongel oder Silikonöl, besitzen Silikonelastomere einen höheren räumlichen Vernetzungsgrad und sind bei Raumtemperatur elastisch. Im Gegensatz zu Silikonharzen sind Silikonelastomere weniger stark vernetzt und werden oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur¹⁰ eingesetzt (siehe Abbildung 2.7) [Küc2017]. Silikonelastomere befinden sich daher, innerhalb der relevanten technischen Temperaturen von Kabelmuffen, stets in einem dauerelastischen Zustand. Selbst bei niedrigen Temperaturen von bis zu -50 °C behalten sie ihre Elastizität bei und erfüllen die Anforderungen, die an Kabelgarnituren gestellt werden [Lam2003].

⁸ Die Bindungsenergie einer Si-O-Bindung liegt bei etwa 450 kJ/mol und im Fall einer C-C-Bindung bei etwa 350 kJ/mol [Grü2016].

⁹ Der Lebensdauer-Exponent n beschreibt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der entsprechenden Lebensdauer eines Materials oder einer Komponente gemäß dem Zusammenhang $E^n \cdot t = \text{konst.}$ Ein höherer Wert für n bedeutet dabei eine höhere Lebensdauer bzw. eine geringere Alterung.

¹⁰ Die Glasübergangstemperatur von Silikonelastomeren liegt bei ca. -127 °C [Ber2005]. Unterhalb dieser Temperatur liegt ein hartes/sprödes Material vor.

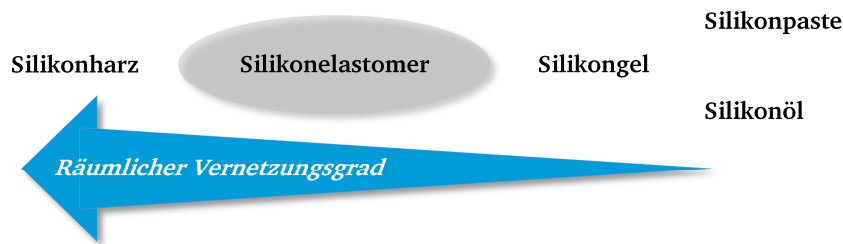


Abbildung 2.7: Für die Hochspannungstechnik relevante Silikongruppen abhängig vom Vernetzungsgrad, nach [Küc2018*]

Um ein Silikonelastomer zu erhalten, muss unvernetzter Silikonkautschuk zunächst vernetzt werden. Dabei kann die Vernetzung auf drei verschiedenen Wegen stattfinden, nämlich durch *Kondensationsvernetzung*, *Peroxidvernetzung* oder aber durch eine sog. *Additionsvernetzung*. Bevor auf die verschiedenen Arten der Vernetzung eingegangen werden kann, sollen zunächst die existierenden Kautschuktypen zur Herstellung von Silikonelastomeren vorgestellt werden, welche in drei Gruppen eingeteilt sind [Lam2003], [Kin2003]:

- **RTV-Kautschuk** (Raumtemperaturvernetzend, ein- und zweikomponentig (**RTV-1** & **RTV-2**))
- **HTV-Kautschuk** (Hochtemperaturvernetzend, auch Festsilikonkautschuk (**HTV-1** & **HTV-2**))
- **LSR-Kautschuk** (Flüssigsilikon-Kautschuk, engl.: *Liquid Silicone Rubber*, zweikomponentig)

Wie aus der Einteilung erkennbar ist, gibt es ein- und zweikomponentige Silikonelastomere. Die Kondensationsvernetzung wird meist für RTV-1-Silikone angewendet, die durch die Luftfeuchtigkeit aushärten. Bei RTV-2-Silikonen wird bevorzugt die Additionsvernetzung eingesetzt, wobei ein Katalysator zur Vernetzung der Polymerketten verwendet wird. Bei dieser Art der Vernetzung können zwar selbstaushärtende Komponenten, z. B. für Dichtstoffe oder das bekannte „Fugensilikon“, realisiert werden, jedoch ist ein Materialschwund von bis zu drei Volumenprozent unvermeidbar [Lam2003].

Vor allem für HTV-1-Silikone wird die Peroxidvernetzung verwendet. Bei erhöhten Temperaturen ab ca. 160 °C zerfallen dabei die Peroxide in hochreaktive Radikale, welche letztendlich die chemische Vernetzung der Polymerketten bewirken. Diese Art der Vernetzung ist prinzipiell für die Herstellung von Kabelgarnituren im Hochspannungsbereich geeignet, jedoch entstehen bei der Vernetzungsreaktion geruchsintensive Peroxidspaltprodukte. Des Weiteren beträgt die Vernetzungsdauer mehrere Minuten für großvolumige Körper, wie z. B. für Isolatoren oder Kabelgarnituren.

Die modernste Form der Vernetzung ist die Additionsvernetzung, die deutlich schneller als die Peroxidvernetzung ist. Sie wird bevorzugt für RTV-2, HTV-2- und LSR-Silikone angewendet. Ein weiterer Vorteil der Additionsvernetzung ist die niedrigere Vernetzungstemperatur, die sowohl für HTV-2-Silikone als auch für LSR bei mindestens 110 °C liegt. In Abbildung 2.8 ist die Additionsvernetzung von *Poly(dimethyl)siloxan (PDMS)*¹¹ zu einem Silikonelastomer dargestellt. Anhand der Struktur von PDMS ist erkennbar, dass Silikonelastomere eine polare Hauptkette (Si-O), jedoch nach außen unpolare Seitengruppen (CH₃) aufweisen. Bei einer Additionsvernetzung gehen die Silane (Si-H-Gruppen) eine Verbindung mit den Vinylgruppen des Polymers ein. Diese Additionsreaktion findet unter Zugabe eines Platin-Katalysators (Pt) statt, wobei die Art des Katalysators festlegt, ob die Vernetzung bei Raumtemperatur (RTV-2) oder bei höheren Temperaturen (HTV-2, LSR) von ca. 110 °C bis 200 °C einsetzt.

¹¹ PDMS ist der Grundbaustein von Silikonelastomeren und wird aus den Ausgangsstoffen Silizium (Si) und Methylchlorid (CH₃Cl) mittels Polykondensation gewonnen [Lam2003].

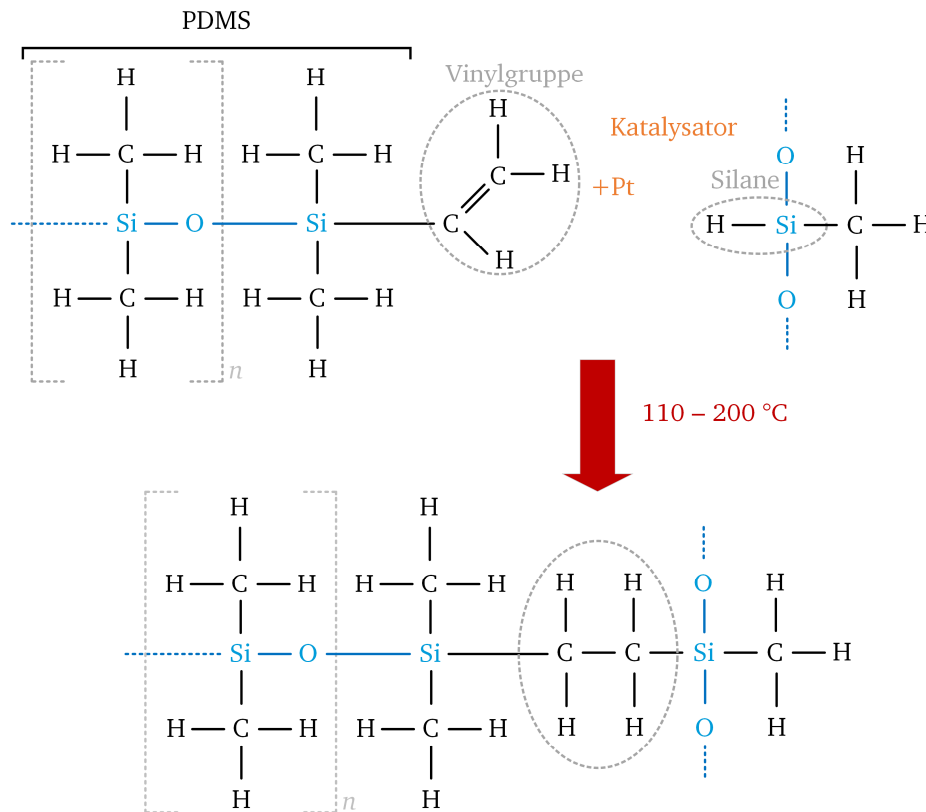


Abbildung 2.8: Additionsvernetzung von Poly(dimethyl)siloxan, nach [Lam2003]

Die meisten modernen Produkte werden nach dem Prinzip der Additionsvernetzung vulkanisiert. Als Vorteile sind neben der kürzeren Aushärtezeit und dem geringeren Schrumpf außerdem eine gute Entformbarkeit sowie hervorragende mechanische Eigenschaften des Endprodukts zu nennen. Vor allem für große Stückzahlen ist eine kurze Aushärtezeit von großer Bedeutung, z. B. beträgt die Vernetzungsdauer eines additionsvernetzten LSR nur etwa zwei Drittel der Zeit, die ein peroxidisch vernetztes HTV-1-Silikon benötigt [Lam2003]. Ein Beispiel zum Vergleich der Vernetzungsdauern in Abhängigkeit der Vernetzungsreaktion ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

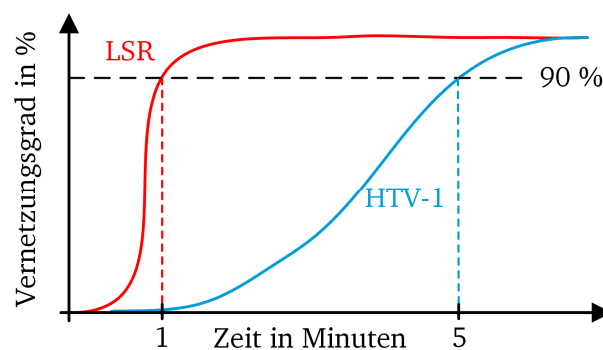


Abbildung 2.9: Vernetzungsgeschwindigkeit von peroxidisch (HTV-1) und additionsvernetztem (LSR) Silikonkautschuk, nach [Ste2003]

Bis auf die erheblich geringere Viskosität im Rohzustand von LSR gibt es kaum Unterschiede zwischen Fest- (HTV)- und Flüssigsilikonelastomeren (LSR). Jedoch ist die Verarbeitung von LSR einfacher und die Vernetzungsdauer kürzer, wodurch die zunächst höheren Preise des LSR-Kautschuks durch kürzere

Zykluszeiten wieder ausgeglichen werden. Weitere Vorteile von LSR gegenüber HTV-Silikonem sind der geringere Materialschwund und bessere mechanische Eigenschaften. Aus elektrischer Sicht ist LSR hochohmiger und hat einen etwas niedrigeren Verlustfaktor als ein typisches HTV-Silikon [Guo2018].

Von den genannten Punkten ausgehend, ist festzustellen, dass aus der Gruppe der Silikonelastomere vor allem das additionsvernetzende Flüssigsilikonelastomer (LSR) für vorgefertigte Aufschiebemuffen geeignet ist. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und der Langlebigkeit ist LSR dem zurzeit in HGÜ-Kabelmuffen eingesetzten EPDM weit überlegen. Der Nachteil der Raumladungsakkumulation im Fall von LSR soll durch die Zugabe von Füllstoffen verbessert werden (siehe Kapitel 2.5).

2.3 Feldverteilung, Feldsteuerung und Füllstoffe in DC-Isoliersystemen

2.3.1 Feldverteilung in DC-Isoliersystemen

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben und in Abbildung 2.1 dargestellt wurde, sind DC-Isoliersysteme verschiedenen Betriebszuständen ausgesetzt. Dadurch kommt es zu Feldverteilungen im System, die sich prinzipiell von der Feldverteilung bei einer AC-Beanspruchung unterscheiden. In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Unterschiede und Anforderungen an ein DC-Isoliersystem zusammengefasst werden. Dazu soll exemplarisch die radiale Feldverteilung in einem Koaxialkabel betrachtet werden. In Abbildung 2.10 ist ein vereinfachter Kabelquerschnitt eines polymerisierten Kabels unter Wechselspannungsbeanspruchung dargestellt. Der Verlauf der elektrischen Feldstärke E_{AC} in Abhängigkeit des Radius r und der Betriebsspannung U_0 kann bei Annahme einer temperatur- und feldstärkeunabhängigen¹² Permittivität ε , ausgehend von der Laplace-Gleichung, bestimmt werden (siehe Gleichung 2.1) [Ham2008]:

$$E_{AC}(r) = \frac{U_0}{r \cdot \ln(r_a/r_i)} \quad (2.1)$$

Aus Gleichung 2.1 folgt, dass im Fall einer AC-Belastung die maximale Feldstärke stets am Innenleiter auftritt und zum Außenleiter (Schirm) hin bis zur minimalen Feldstärke abnimmt. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass die maximale Feldstärke über der Zeit nahezu identisch ist. Im Unterschied dazu ist die Feldverteilung bei einer DC-Belastung um ein Vielfaches komplexer, da der Temperaturgradient innerhalb der Kabelisolierung berücksichtigt werden muss. Zur Berücksichtigung der Temperatur T und der Feldstärke E wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ für einen Isolierstoff gemäß Gleichung 2.2 beschrieben:

$$\kappa(T, E) = \kappa_0 \cdot \exp\{aT + bE\} \quad (2.2)$$

wobei κ_0 der gemessenen spezifischen Grundleitfähigkeit bei der niedrigsten Temperatur und Feldstärke entspricht. Die Parameter a und b sind jeweils die Koeffizienten für die Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Ausgehend von Gleichung 2.2 und einer Temperaturdifferenz ΔT in radialer Richtung aufgrund der erhöhten Leitertemperatur ergibt sich für die Feldverteilung der Ausdruck in Gleichung 2.3 [Maz2013].

¹² Diese Annahme kann getroffen werden, weil die Änderung der Permittivität von XLPE innerhalb der Betriebsgrenzen eines Kabels $< 1 \%$ ist [Ham2008], [Ark1984].

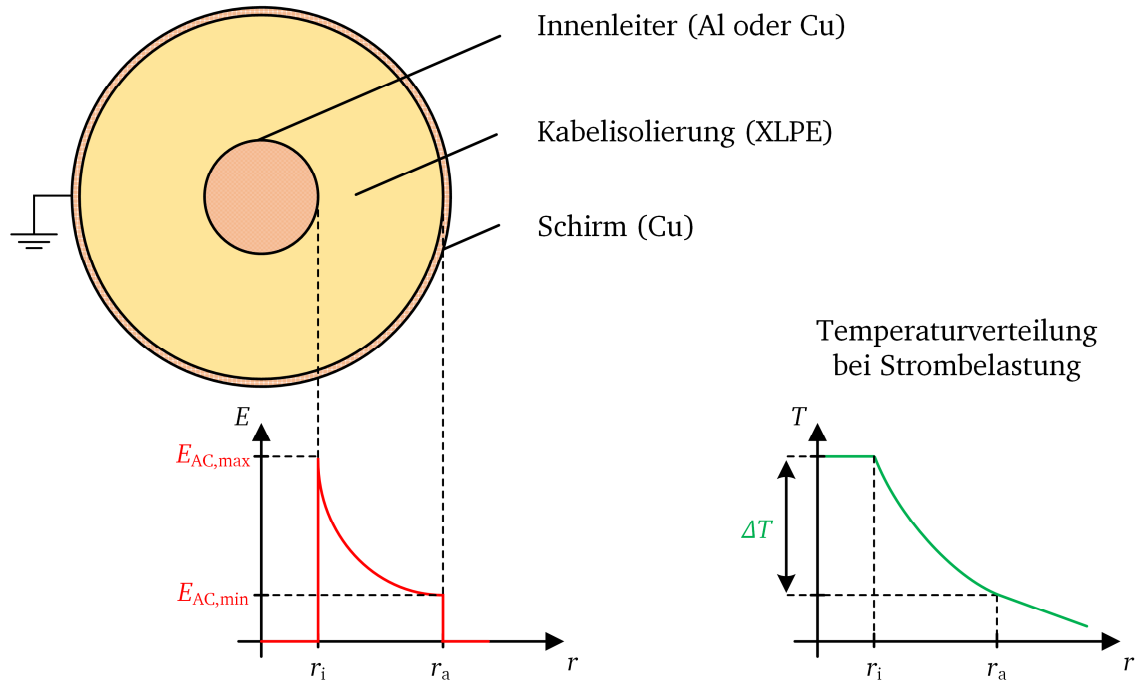


Abbildung 2.10: Verteilung der elektrischen Feldstärke und der Temperatur in einem HVAC-Kabel, nach [Maz2013]

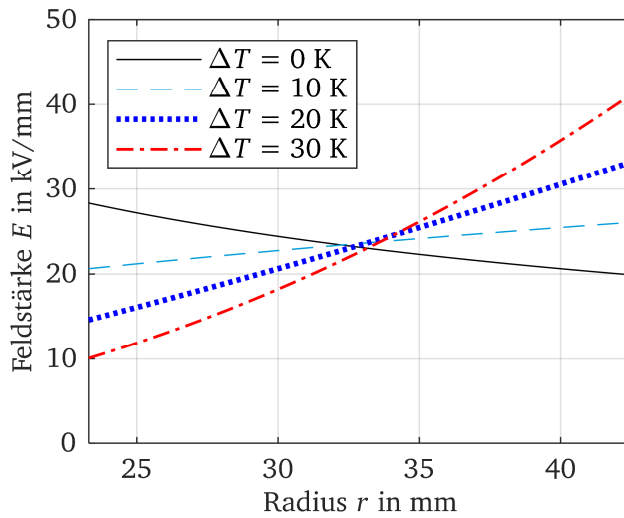
$$E_{DC}(r) = \frac{\delta \cdot U_0 \cdot (r/r_a)^{\delta-1}}{r_a \cdot [1 - (r_i/r_a)^\delta]} \quad (2.3)$$

Für den Faktor δ gilt dabei der Ausdruck gemäß Gleichung 2.4.

$$\delta = \frac{\frac{a\Delta T}{\ln(r_a/r_i)} + \frac{bU_0}{(r_a - r_i)}}{1 + \frac{bU_0}{(r_a - r_i)}} \quad (2.4)$$

Aus Gleichung 2.4 wird ersichtlich, dass die Feldverteilung unter Gleichspannung erheblich komplexer ist und stark von dem aktuellen Betriebszustand abhängt. Eine detaillierte Herleitung von Gleichung 2.4 ist in [Maz2013] beschrieben.

Zur Berechnung der stationären Feldverteilung bei einer DC-Beanspruchung (Bereich III in Abbildung 2.1) kann der Ausdruck in Gleichung 2.3 herangezogen werden. Des Weiteren werden benötigt: Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (a und b), Kabelgeometrie (r_i und r_a) und die Temperaturverteilung innerhalb der Isolierung ΔT . Als Beispiel sollen die stationären Feldverteilungen eines 450-kV-DC-Kabels für verschiedene Temperaturdifferenzen ΔT berechnet werden. Die Ergebnisse einer solchen Berechnung sind in Abbildung 2.11 mit den verwendeten Parametern dargestellt. Die hier verwendeten Simulationsdaten für a und b stammen aus der Literatur und sind typische Werte für thermoplastische Materialien, wie z. B. XLPE [Maz2013], [Jer1998]. Die Simulationsergebnisse in Abbildung 2.11 verdeutlichen, dass ausgehend von einem isothermen Zustand mit $\Delta T = 0$ K (entspricht der Laplace'schen Feldverteilung bei reiner AC-Lastung) aufgrund des steigenden Temperaturgradienten innerhalb des Kabels, es zur sog. *Feldinversion* kommt. Dabei befindet sich der Bereich mit der höchsten Beanspruchung nicht mehr am Innenleiter, sondern am Außenleiter.



Simulationsdaten:

$$U_0 = 450 \text{ kV}$$

$$r_i = 23,24 \text{ mm}$$

$$r_a = 42,4 \text{ mm}$$

$$a = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$b = 0,03 \text{ mm}\cdot\text{kV}^{-1}$$

Abbildung 2.11: Stationäre Feldverteilung eines Gleichspannungskabels für verschiedene Temperaturdifferenzen (simuliert nach Gleichung 2.3), Simulationsdaten nach [Jer1998]

Eine Herangehensweise, um diesem Effekt entgegenzuwirken, ist die Optimierung von Materialien mit dem Ziel, die Werte für die Parameter a und b so weit wie möglich zu verringern. Der Effekt der Feldinversion ist nicht primär schlecht für die Kabelisolierung, da der äußere Bereich des Kabels aufgrund der Geometrie generell einer höheren Beanspruchung standhalten würde, jedoch würde es bei einem Polaritätswechsel zu einer Überlagerung des kapazitiven Feldes und des resistiven Feldes kommen. Dabei können extrem hohe Feldstärken erreicht werden, die zum elektrischen Durchschlag führen [Maz2013].

Zusätzlich zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit können vor allem akkumulierte Raumladungen zu einer kritischen Feldverteilung im Isolierstoff führen. Zur Ansammlung von Raumladungen kommt es, sobald sich das Verhältnis von Permittivität zur spezifischen elektrischen Leitfähigkeit innerhalb eines Isolierstoffes ändert. Dieser Zusammenhang soll ausgehend von folgenden Maxwell-Gleichungen hergeleitet werden.

$$\text{div}(\vec{D}) = \rho \quad (2.5)$$

$$\text{rot}(\vec{H}) = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.6)$$

Zusätzlich werden folgende Verknüpfungsgleichungen herangezogen:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (2.7)$$

$$\vec{J} = \kappa \vec{E} \quad (2.8)$$

In den Gleichungen 2.5 bis 2.8 ist \vec{D} die elektrische Flussdichte, \vec{H} die magnetische Feldstärke, \vec{J} die resistive Stromdichte, \vec{E} die elektrische Feldstärke, ρ die elektrische Raumladungsdichte, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Permittivität und κ die spezifische Leitfähigkeit. Zur Berechnung des kapazitiv-resistiven Verhaltens kann eine elektro-quasistatische (EQS)-Näherung angenommen werden¹³.

¹³ Diese Annahme ist zulässig, da der Einfluss der magnetischen Felder vernachlässigbar ist.

Durch Anwendung des Divergenz-Operators auf Gleichung 2.6 und unter Einbeziehung von Gleichung 2.5 kann die Kontinuitätsgleichung

$$\operatorname{div}(\vec{J}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (2.9)$$

hergeleitet werden. Unter Verwendung von Gleichung 2.5 bis 2.9 kann schließlich das Raumladungsverhalten im transienten Übergangsbereich ermittelt werden.

$$\rho = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\kappa} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \kappa \vec{E} \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\kappa} \right) \quad (2.10)$$

Aus Gleichung 2.10 wird deutlich, dass die Dauer des Übergangs einer kapazitiven zu einer stationären resistiven Feldverteilung von dem Verhältnis der Permittivität zur spezifischen Leitfähigkeit bestimmt wird, welches auch als dielektrische Zeitkonstante¹⁴ τ bekannt ist. Findet keine zeitliche Änderung der Raumladungsdichte mehr statt, so kann aus Gleichung 2.10 der stationäre Zustand bestimmt werden.

$$\rho = \kappa \vec{E} \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\kappa} \right) \quad (2.11)$$

Da sich für feste Isolierstoffe vor allem die spezifische elektrische Leitfähigkeit im Gebrauchstemperaturbereich um mehrere Größenordnungen in Abhängigkeit der Temperatur und der Feldstärke ändert, wird aus Gleichung 2.10 deutlich, dass die Zeitdauer bis zum Erreichen eines stationären Zustands maßgeblich von der niedrigsten spezifischen Leitfähigkeit innerhalb eines Isoliersystems bestimmt wird. Die wesentliche Erkenntnis aus Gleichung 2.11 ist, dass sich innerhalb eines Dielektrikums eine Raumladungsdichte ausbildet, sobald das Verhältnis von Permittivität zu Leitfähigkeit ortsabhängig ist [Han2003].

Die Ausbildung von Raumladungen kann im Allgemeinen sehr komplex sein und hängt zusätzlich von sog. Haftstellen im Material ab. Die Herkunft und die Auswirkung von Haftstellen wird in den Kapiteln 2.4 und 2.5 detailliert beschrieben. An dieser Stelle sollen lediglich zwei typische Raumladungsprofile und die sich daraus ergebenden Feldstärkeverläufe am Beispiel eines Koaxialkabels schematisch dargestellt werden. In Abbildung 2.12 ist ein Ausschnitt eines Kabels (Viertelkreis aus Abbildung 2.10) dargestellt, wobei der Innenleiter auf einem positiven Potential liegt (Anode) und der Schirm geerdet ist (Kathode). Je nach Höhe der Feldstärke und den Materialeigenschaften findet entweder eine Akkumulation der Ladungsträger jeweils vor den Elektroden mit entgegengesetzter Polarität (*Heterocharges*) oder mit gleicher Polarität (*Homocharges*) statt. Wie in Abbildung 2.12 zu sehen ist, wird durch die vorhandenen Raumladungen der Verlauf der elektrischen Feldstärke beeinflusst. Im Fall von *Heterocharges* kommt es zur lokalen Felderhöhung direkt vor den Elektroden und konsequenterweise zu einer Absenkung im Volumen dazwischen, für *Homocharges* tritt der umgekehrte Effekt auf. Im stationären Betrieb stellen *Heterocharges* demnach eine größere Belastung der sensiblen Grenzflächen dar, während für *Homocharges* die Felderhöhung im Volumen an sich unproblematisch ist. Es sei darauf hingewiesen, dass besonders bei transienten Polaritätswechseln, wie sie z. B. bei der LCC-HGÜ vorkommen können, eine konstruktive Überlagerung des Verschiebungsfeldes mit dem verbliebenen Raumladungsfeld stattfindet, was zu Feldüberhöhungen im Isoliersystem führt [Küc2017].

¹⁴ Für feste Isolierstoffe kann die dielektrische Zeitkonstante mehrere Stunden bis zu mehreren Tagen betragen [Cig2012].

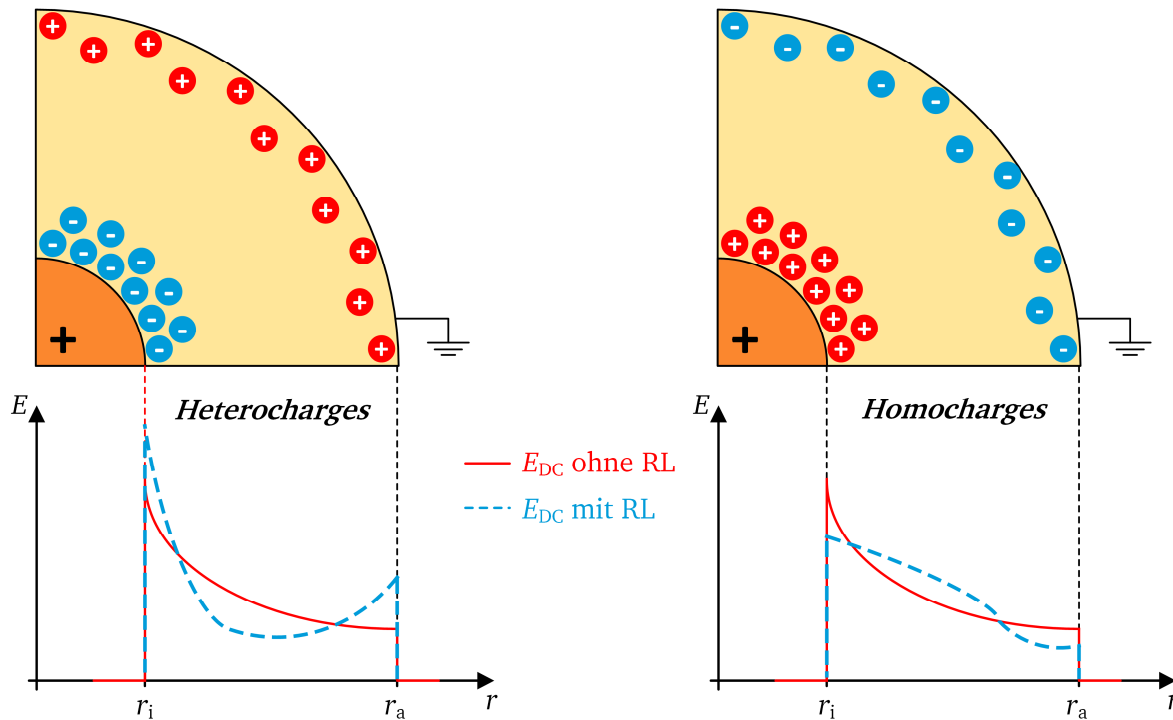


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Raumladungsakkumulation in einem Koaxialkabel für Heterocharges (links) und Homocharges (rechts) mit entsprechenden Feldverläufen (rot: ohne Raumladungen, blau: mit Raumladungen)

2.3.2 Methoden zur Feldsteuerung in DC-Isoliersystemen

In diesem Abschnitt werden mögliche Methoden zur Feldsteuerung in DC-Kabelmuffen vorgestellt. Auf eine detaillierte Beschreibung aller existierenden Feldsteuertechniken wird an dieser Stelle verzichtet und auf einschlägige Literatur verwiesen [Cig2020], [Hin2011], [Küc2017]. Generell kommen für DC-Systeme die *geometrische*, die *resistive* Feldsteuerung und eine Kombination beider Konzepte zum Einsatz. Ein Spezialfall der resistiven Steuerung ist die *nichtlinear resistive* Feldsteuerung, die im Weiteren an einem Beispiel beschrieben werden soll. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Feldsteuerkonzepte für eine 320-kV-DC-Kabelmuffe mittels FEM-Simulationen in *COMSOL Multiphysics*[®] untersucht. Eine genauere Beschreibung der Simulationsparameter und weitere Ergebnisse sind in [Hus2017] und [Dos2016*] zu finden. In Abbildung 2.13 ist der Aufbau einer geometrisch und einer nichtlinear resistiv gesteuerten Kabelmuffe (in Aufschiebetechnik) dargestellt. Die Beschreibung der einzelnen Elemente ist der Beschriftung in der Abbildung zu entnehmen. Die größten Schwachstellen einer Kabelmuffe sind die Außenkante des geerdeten (GND) Kabelschirms und die Kante des Konnektors, der beide Innenleiter miteinander verbindet. Im Fall der geometrischen Feldsteuerung wird das Erdpotential des Kabelschirms durch die geometrische Form eines leitfähigen Deflektors¹⁵ definiert nach außen geführt, damit die Feldstärke entlang der Grenzfläche definiert abnimmt (roter Pfeil). Diese Form der Steuerung ist prinzipiell für alle Spannungsarten geeignet, hat aber aufgrund der Geometrie, vor allem bei hohen Spannungen, einen größeren Platz- und Materialbedarf, da die Form der Deflektoren stets für die höchste Belastung (überlagerte Stoßspannung) ausgelegt sein muss. Ein weiterer Nachteil ist der bereits beschriebene Einfluss der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Kabel- und der Muffenisolierung (κ_{Kabel} , κ_{Muffe}).

¹⁵ Der Deflektor ist typischerweise ein mit Ruß gefülltes Elastomer mit Leitfähigkeiten im Bereich von einigen 10 S/m. Als Geometrie werden das Rogowski- bzw. Borda-Profil verwendet [Küc2017].

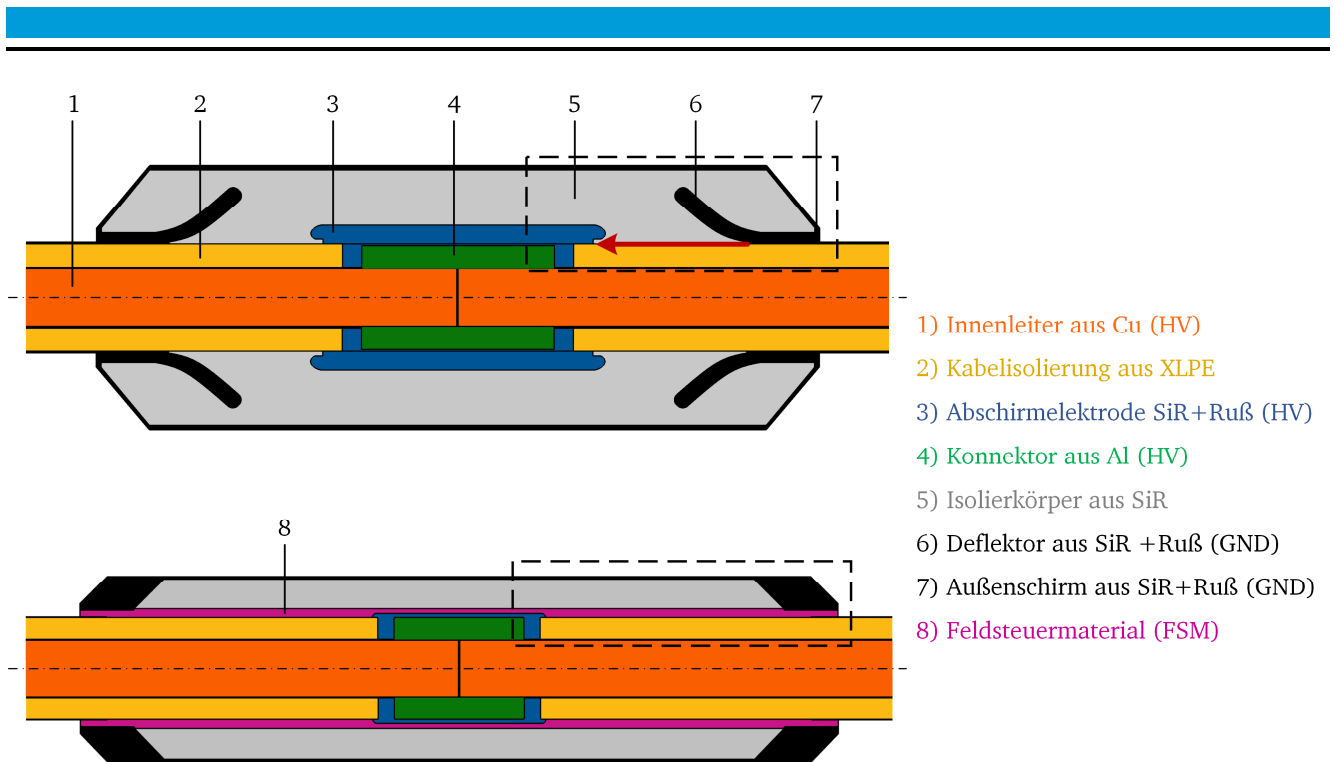


Abbildung 2.13: oben: Aufbau einer Aufschiebemuffe mit geometrischer Feldsteuerung (oben), nach [Vog2019]; unten: Aufbau einer Aufschiebemuffe mit nichtlinear resistiver Feldsteuerung, nach [Sör2009], [Cig2020]. Die Beschreibung der einzelnen Elemente sind der Abbildung zu entnehmen; (HV = Hochspannung, GND = Erdpotential)

Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.14 die Verteilung der Äquipotentiallinien für die geometrisch gesteuerte Muffe für verschiedene Leitfähigkeitsverhältnisse dargestellt (der gezeigte Ausschnitt ist in Abbildung 2.13 mit einem gestrichelten Rahmen markiert). Gezeigt ist die resistive Feldverteilung im stationären Betrieb mit einer Gleichspannung von +320 kV. Es ist deutlich erkennbar, dass es je nach Leitfähigkeitsverhältnis zu einer starken Feldverdrängung in das Material mit der niedrigeren Leitfähigkeit kommt. Dies führt im Falle $\kappa_{\text{Muffe}} < \kappa_{\text{Kabel}}$ zu einer erhöhten Feldstärke im Bereich des Kabelschirms (Beginn des Deflektors) bzw. im Falle $\kappa_{\text{Muffe}} > \kappa_{\text{Kabel}}$ an der äußeren Kante der Abschirmelektrode am Konnektor. Eine ideale Feldverteilung würde nur vorliegen, wenn sich die spezifischen Leitfähigkeiten beider Materialien exakt gleichen, was jedoch aufgrund der zuvor beschriebenen temperatur- und feldstärkeabhängigen spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten praktisch unmöglich ist. Da sich die spezifischen Leitfähigkeiten von XLPE und EPDM im Gegensatz zu SiR eher ähneln, sind die meisten HGÜ-Kabelmuffen aus EPDM gefertigt [Qua2015], [Maz2019].

Einen völlig anderen Ansatz verfolgt die nichtlinear resistive Feldsteuerung, die in Abbildung 2.13 (unten) für eine 320-kV-DC-Kabelmuffe dargestellt ist. Der prinzipielle Aufbau ist angelehnt an die bereits eingesetzten Kabelmuffen eines Herstellers [Gus2014], [Sör2009].

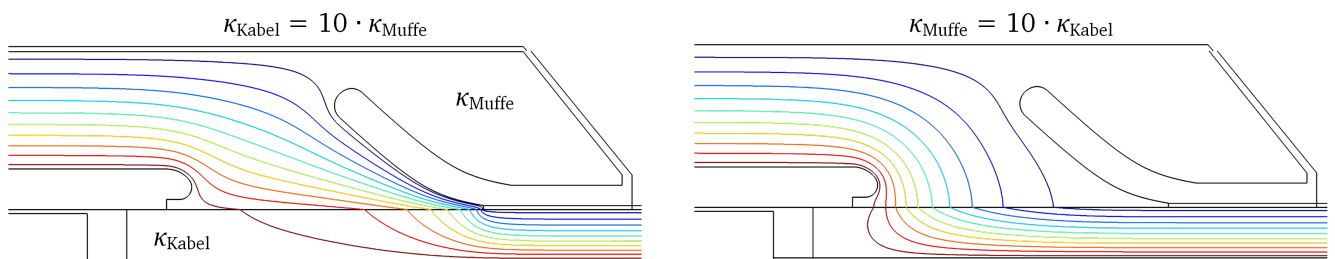


Abbildung 2.14: Darstellung der Äquipotentiallinien in einer geometrisch gesteuerten 320-kV-DC-Kabelmuffe mit unterschiedlichen Verhältnissen der spezifischen Leitfähigkeiten, der gezeigte Bereich ist in Abbildung 2.13 eingezeichnet

Zur Feldsteuerung wird ein Feldsteuermaterial (FSM) eingesetzt, welches den Kabelschirm (GND) mit dem Konnektor (HV) durchgängig elektrisch miteinander verbindet. Es fällt sofort auf, dass die Kabelmuffe im Vergleich zur geometrischen Muffe erheblich kompakter gebaut ist. Das FSM besteht aus einem EPDM gefüllt mit funktionellen Füllstoffen, die für eine angepasste Feldstärkeabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit sorgen [Gus2014]. Typische Füllstoffe werden in Kapitel 2.3.3 kurz beschrieben.

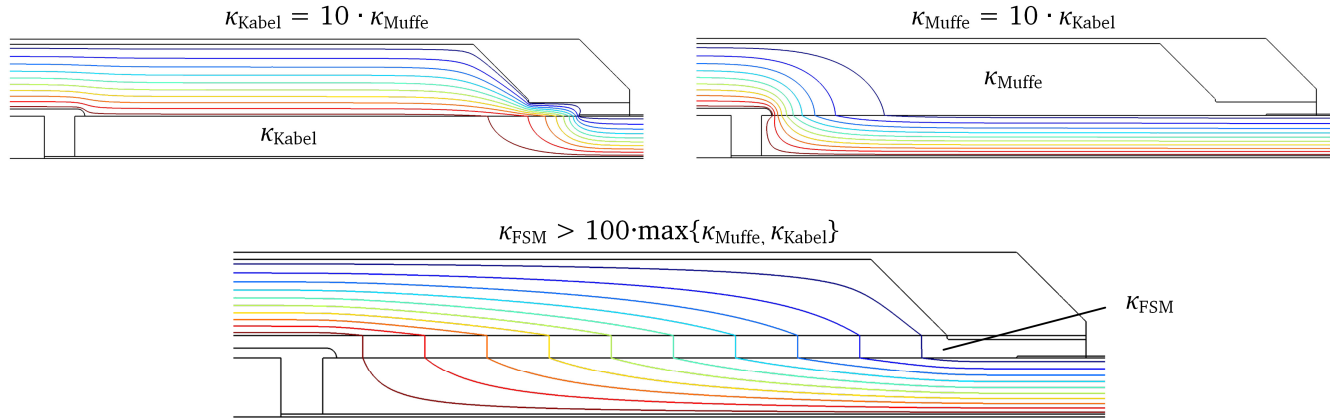


Abbildung 2.15: oben: Darstellung der Äquipotentiallinien in einer ungesteuerten 320-kV-DC-Kabelmuffe mit unterschiedlichen Verhältnissen der spezifischen elektr. Leitfähigkeiten, unten: Äquipotentiallinien mit nicht linear resistiver Feldsteuerung

In Abbildung 2.15 (oben) sind die Äquipotentiallinien erneut für verschiedene Verhältnisse der spezifischen Leitfähigkeiten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es wie zuvor zu hohen Feldstärken im Bereich des Kabelschirms oder des Konnektors kommt, wenn sich die spezifischen Leitfähigkeiten der Kabel- und der Muffenisolierung unterscheiden. Das FSM bewirkt eine perfekte Entkopplung beider Systeme und führt zu einer Vergleichmäßigung der Feldverteilung, vgl. Abbildung 2.15 unten. Dazu ist in Abbildung 2.16 die Auslegungskennlinie der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit über den gesamten Betriebsbereich für das verwendete FSM und der entsprechende Auslegungsspielraum nach [Sec2019] gezeigt. Diese Art der Feldsteuerung bedarf jedoch eines perfekt abgestimmten Materials, dessen Eigenschaften für alle Betriebsbedingungen bekannt und vor allem stabil sein müssen, da es sonst zum sog. *thermal-runaway* und schlussendlich zu einem Wärmedurchschlag kommen könnte.

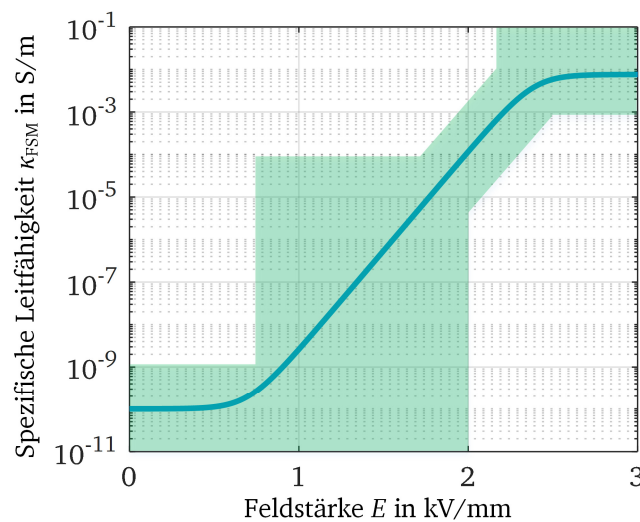


Abbildung 2.16: Auslegungskennlinie für die spezifische elektr. Leitfähigkeit des Feldsteuermaterials (FSM) einer 320-kV-DC-Kabelmuffe; grün hinterlegt: zulässiger Spielraum für ein stabiles Verhalten, nach [Hus2017], [Sec2019] und [Cig2020]

2.3.3 Einsatz von Füllstoffen in polymeren Isoliersoffen

Durch die Beimischung von Füllstoffen in Polymeren können gezielt verschiedene Materialeigenschaften optimiert werden. In diesem Abschnitt liegt der Fokus auf dem Einsatz von Ruß, doch zunächst soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Füllstoffe und deren Einsatz für polymere Isolierstoffe in der Hochspannungstechnik gegeben werden. Generell werden Füllstoffe dem unvernetzten Polymer beige-mischt und können von organischer oder anorganischer Natur sein [Tan2006].

Siliziumcarbid (SiC)

Siliziumcarbid ist ein Halbleitermaterial und wird bevorzugt als Feldsteuermaterial für den Endglimmschutz rotierender elektrischer Maschinen eingesetzt. SiC weist intrinsisch eine hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit auf, jedoch kann durch den Kontaktübergangswiderstand zwischen vielen kleinen Partikeln ein Verbundstoff hergestellt werden, der für die Feldsteuerung geeignet ist. Durch diese Kontaktübergänge ergibt sich für die spezifische Leitfähigkeit eine nichtlineare Abhängigkeit von der Feldstärke, die jedoch nicht so stark ausgeprägt ist, wie z. B. bei Mikrovaristoren. Um die gewünschten nichtlinearen elektrischen Eigenschaften zu erzielen, muss SiC mit einem Gewichtsanteil von bis zu 60 % eingearbeitet werden [Don2011], [Hin2011]. Daraus ergeben sich auch Nachteile, da z. B. aufgrund der Härte des Füllstoffs Verarbeitungsanlagen abgenutzt werden [Sec2019]. Als Feldsteuermaterial in Kabelgarnituren wird SiC meist in Kombination mit anderen Füllstoffen, wie z. B. Carbon Black oder Metalloxide wie BaTiO₃ und TiO₂, zur refraktiven und/oder resistiven Feldsteuerung eingesetzt [Don2011].

Mikrovaristoren (ZnO)

Während bei SiC das nichtlineare Verhalten allein durch den Kontaktübergangswiderstand zwischen den einzelnen Partikeln entsteht, besitzen Mikrovaristor-Partikel bereits eine intrinsische Nichtlinearität. Mikrovaristoren bestehen aus einer Keramik aus gesintertem Zinkoxid (ZnO) und liegen meist als sphärische Partikel mit einem Durchmesser von etwa 50 µm vor. Dabei besteht jedes einzelne Partikel aus mehreren ZnO-Körnern. Die nichtlinearen elektrischen Eigenschaften stammen maßgeblich von den Korngrenzen innerhalb eines solchen Partikels [Don2011]. Ein wesentlicher Nachteil sind die erforderlichen Füllgrade von bis zu 80 % (Gewichtsanteil), was zu relativ hohen Kosten führt. Im Bereich der HGÜ-Kabelmuffen kommen Mikrovaristoren bereits als Feldsteuermaterial (FSM) zum Einsatz. Eine solche Muffe ist in Abbildung 2.13 dargestellt und wurde 2014 erstmals für Gleichspannungen bis zu 525 kV geprüft [Gus2014].

Substratbasierte funktionelle Füllstoffe

Füllstoffe mit ähnlichen Eigenschaften wie Mikrovaristoren lassen sich herstellen, indem ein Substrat oder Trägermaterial mit dotierten Metalloxiden beschichtet wird, d. h. es bilden sich ebenfalls Korngrenzen auf der Oberfläche des Trägers aus und führen so zum nichtlinearen Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit [Gre2015]. Das Substrat ist meist ein isolierendes Material und dient allein der Formgebung der Partikel, hat aber selbst keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. Ursprünglich wurden solche Partikel als Grundierung für elektrostatische Lackierprozesse oder ableitfähige Kunststoffböden zur Vermeidung von statischen Aufladungen genutzt [Rüg2012]. Auf dem Markt bereits erhältlich

sind beispielsweise Füllstoffe mit dem Produktnamen Iriotec®. Dabei wird als Trägermaterial Glimmer verwendet, welches mit antimondotiertem Zinnoxid beschichtet ist. Dieser Füllstoff wird im Prototypenstadium im Bereich der Endenglimmschutzsysteme erprobt [Lan2013], [Sta2013], [Sec2019]. Im Bereich von Kabelmuffen kommen solche Füllstoffe noch nicht zum Einsatz.

Carbon Black (CB)

Sollen Verbundstoffe kein nichtlineares, sondern ein definiertes Verhalten mit einer hohen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit mit ohmschem Charakter besitzen, dann wird dies meist durch das Beimischen von Ruß erreicht [Bär2008]. Im Gegensatz zu gewöhnlichem Ruß, der als unbestimmtes Nebenprodukt beim Verbrennen von Kohlenwasserstoffen entsteht, wird *Carbon Black* (CB) unter definierten Bedingungen industriell produziert. Ein Merkmal der klassischen Füllstoffe ist, dass diese in der Regel oberhalb der Perkolationsschwelle eingesetzt werden, d. h. die einzelnen Partikel bilden ein Netzwerk, welches den gesamten Verbundstoff durchzieht. Zur Veranschaulichung ist der Perkulationsmechanismus in Abbildung 2.17 im Fall von Rußpartikeln in einer isolierenden Matrix dargestellt. Im Bereich unterhalb der Perkolationsschwelle sind die einzelnen Rußpartikel noch so weit voneinander entfernt, dass der elektrische Widerstand des Basispolymers dominiert. Durch eine weitere Steigerung der Füllstoffkonzentration kommt es schließlich zur Ausbildung von leitfähigen Pfaden, und der spezifische elektrische Widerstand sinkt schlagartig um mehrere Größenordnungen (bzw. die spezifische elektrische Leitfähigkeit steigt schlagartig an). Ist der Partikelabstand schließlich so klein, dass nur noch die Eigenschaften des Füllstoffs dominieren, spricht man vom überperkolativen Bereich. Solche leitfähigen Verbundstoffe kommen z. B. als Deflektoren in Kabelmuffen oder als semileitfähige Schicht (*Semicon*) in Kabeln zum Einsatz (siehe Abbildung 2.13).

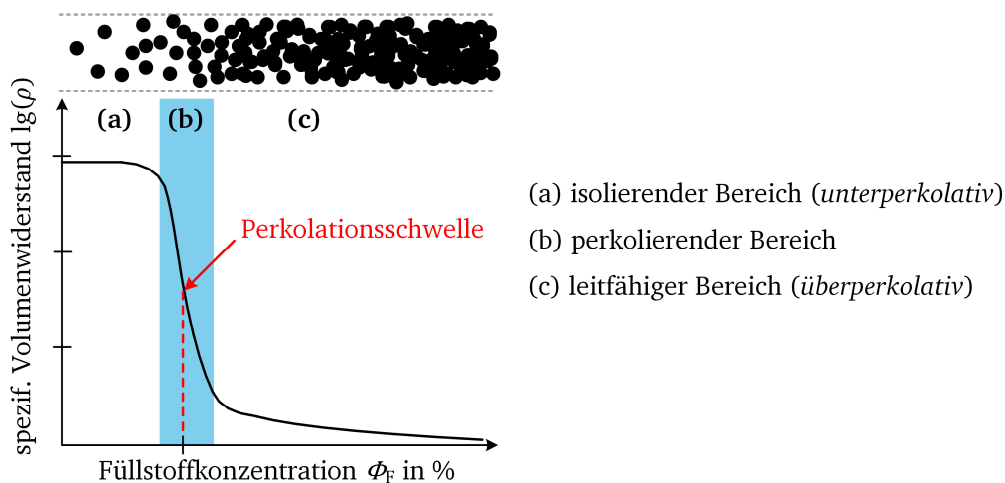


Abbildung 2.17: Exemplarische Perkulationskurve für CB in einer isolierenden Matrix, nach [Sch2008] und [Küc2018*]

Aus Abbildung 2.17 wird deutlich, dass ein Verbundstoff mit einer CB-Konzentration im Bereich der Perkolationsschwelle nur schwer zu realisieren ist, da dieser Bereich extrem abhängig von den mechanischen und thermischen Bedingungen ist. Kommt es bspw. zur Verformung des Materials aufgrund einer Dehnung (wie z. B. bei Aufschiebemuffen), so verändern sich die Verteilung und die Abstände zwischen den Partikeln, was letztlich zu einer erheblichen Änderung der spezifischen Leitfähigkeit führen kann. Zur resistiven Feldsteuerung werden überperkolativ gefüllte Systeme mit einem CB-Anteil von 5 % bis 35 % eingesetzt, und dabei können spezifische elektrische Widerstände von $10^4 \Omega\text{m}$ bis $10^{-1} \Omega\text{m}$

eingestellt werden. Im Bereich unterhalb der Perkolationschwelle können beispielsweise in Silikonelastomeren relative Permittivitäten bis $\epsilon_r \approx 15$ erreicht werden, ohne gleichzeitig eine zu hohe spezifische Leitfähigkeit zu erhalten ($10^5 \Omega\text{m}$ bis $10^7 \Omega\text{m}$) [Sch2008]. Solche Materialien werden überwiegend in AC-Mittelspannungskabelgarnituren zur refraktiven Feldsteuerung eingesetzt [Hin2011].

Der individuelle Charakter von Carbon Black wird von folgenden spezifischen Eigenschaften geprägt:

- Primärteilchengröße
- spezifische Oberfläche
- Struktur
- Oberflächenchemie

Der Zusammenhang zwischen der *Primärteilchengröße* und der *Struktur* von CB-Systemen ist in Abbildung 2.18 schematisch dargestellt.

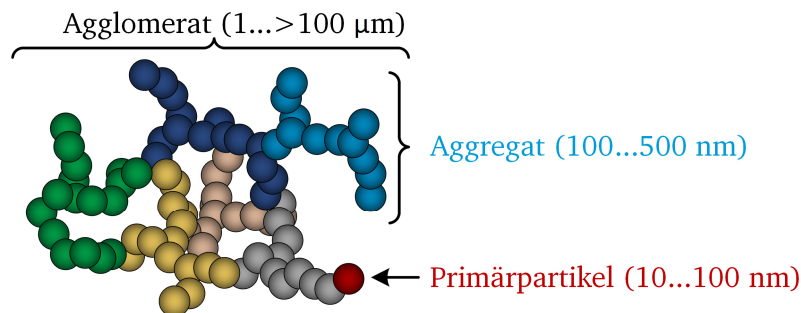


Abbildung 2.18: Grundstrukturen von Carbon Black-Agglomeraten (nicht maßstabsgetreu) mit entsprechenden Größenordnungen nach [Lon2013] und [Küc2018*]

Für CB liegt die typische Primärteilchengröße zwischen 10 und 100 nm, aber aufgrund von starken chemischen Bindungen liegen diese Partikel in der Regel nicht in isolierter Form vor, sondern schließen sich zu sog. *Aggregaten* zusammen. Aufgrund von van der Waals-Kräften zwischen den einzelnen Aggregaten bilden sich wiederum sog. *Agglomerate*. Die spezifische Oberfläche von CB liegt etwa zwischen 80 und 1200 m²/g, und es ist naheliegend, dass die spezifische Oberfläche mit Abnahme der Teilchengröße steigt [Gil1986]. Dies gilt einerseits für kleiner werdende Primärteilchen, jedoch spielt auch die Struktur der sich bildenden Aggregate eine wesentliche Rolle für die spezifische Oberfläche. Die Form der Aggregate kann je nach Herstellungsparameter variieren, und es wird zwischen den vier Grundstrukturen *sphärisch*, *elliptisch*, *linear* und *verzweigt* unterschieden. Die in Abbildung 2.19 dargestellten Aggregate bilden selbst wiederum lose Agglomerate, die leicht durch mechanische Einwirkungen oder Dispersion aufgebrochen werden können. Der Aggregationszustand hat zudem Auswirkungen auf die makroskopischen Eigenschaften des CB. Bei steigendem Aggregationsgrad von sphärischen zu verzweigten Aggregaten nimmt die Viskosität zu, und die Partikel lassen sich leichter in einer Matrix dispergieren¹⁶ [Sch2003]. Dies ist vor allem für die Wahl der Produktionsparameter von großer Bedeutung. Des Weiteren beeinflusst die Aggregatstruktur sehr stark die spezifische Leitfähigkeit und damit auch das Perkolationsverhalten des Verbundstoffs. Aus Abbildung 2.19 ist zu erkennen, dass der für ein perkolierendes System nötige Gewichtsanteil an CB von sphärischen zu verzweigten Aggregaten hin abnimmt.

¹⁶ Eine Dispersion ist ein heterogenes Gemisch aus mindestens zwei, sich ineinander kaum löslichen, Stoffen. Unter Dispergierbarkeit versteht man, wie gut sich Partikel (hier Carbon Black) in einer Flüssigkeit verteilen lassen, ohne zu verklumpen.

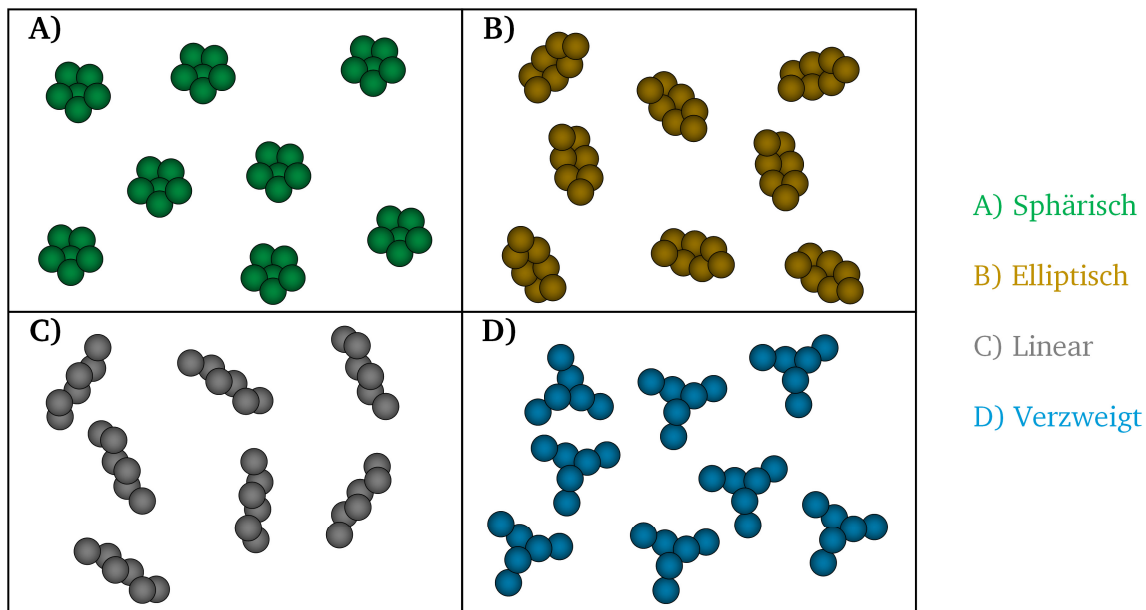


Abbildung 2.19: Die vier Grundtypen der Carbon Black-Aggregatstrukturen (bei konstanter Primärteilchengröße), nach [Vin2008]

Dies liegt vor allem an der größeren spezifischen Oberfläche von verzweigten im Gegensatz zu sphärischen Aggregaten. Das Perkulationsverhalten der vier verschiedenen Aggregatstrukturen ist in Abbildung 2.20 schematisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich im überperkolativen Bereich jeweils unterschiedlich viele Aggregate befinden. Je nach Primärteilchengröße und Aggregatstruktur können bereits mit sehr geringen Mengen an Carbon Black leitfähige Kunststoffe hergestellt werden. Der wesentliche Vorteil von geringen Füllstoffmengen liegt in dem geringeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs [Vin2008].

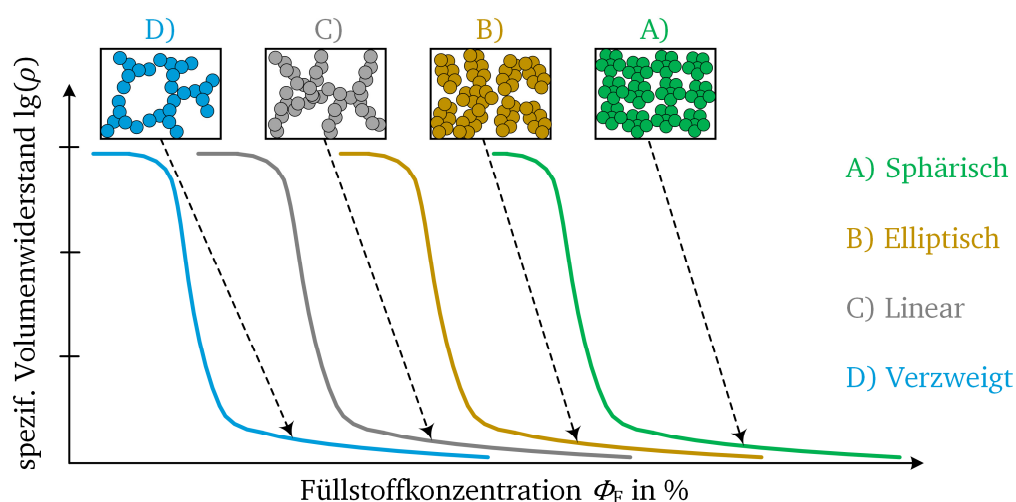


Abbildung 2.20: Einfluss der Aggregatstruktur von Carbon Black auf das Perkulationsverhalten (nicht maßstabsgetreu), nach [Vin2008]

Mit dem Begriff *Oberflächenchemie* sind im Fall von Carbon Black sauerstoffhaltige Gruppen gemeint, die an der Rußoberfläche je nach Herstellungsbedingungen entstehen können. Prinzipiell bestehen Carbon Blacks zu 96 bis 99 % aus Kohlenstoff, und die restlichen Bestandteile sind Wasserstoff, Sauerstoff,

Stickstoff und Schwefel. Vor allem Oxid-Gruppen auf der Rußoberfläche, wie z. B. saure Carboxyl- sowie Lactol- und Phenol-Gruppen, haben den größten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein sog. *Furnace-Ruß* verwendet, welcher durch die unvollständige Verbrennung eines Gemischs aus Öl, einem Trägergas und Luft unter definierten Bedingungen hergestellt wird. Der Anteil an sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen liegt bei diesem Ruß-Typ zwischen 0,5 und 2 % [Gil1986].

Im Gegensatz zu Graphit, der in Schichtebenen kristallisiert vorliegt, zeigt Carbon Black eine eher *parakristalline* Struktur, d. h. es existieren sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Der spezifische Gesamtwiderstand von kommerziellen Leitfähigkeitsrußen in Pulverform liegt je nach Rußtyp im Bereich von $5 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$. Dabei spielt neben dem Volumenwiderstand jedes einzelnen Partikels der Übergangswiderstand zwischen den Partikeln eine wichtige Rolle und ist von der bereits angesprochenen Oberflächenchemie abhängig. Ein weiterer die Rußverteilung beeinflussender Parameter ist die Kristallinität des Basispolymers. Aufgrund der Molekülanordnung sind kristalline Bereiche in einem Polymer stets dichter gepackt als die amorphen Bereiche. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich Rußpartikel während der Herstellung in den amorphen Bereichen ansammeln, höher im Vergleich zu einer Ansammlung in den kristallinen Bereichen. Dadurch wird der Rußverteilung eine gewisse Orientierung im Polymer vorgegeben. Es kann also vorkommen, dass aufgrund dieser Orientierung bereits bei niedrigeren Füllstoffkonzentrationen eine hohe spezifische elektrische Leitfähigkeit in Orientierungsrichtung erzielt wird. In Systemen mit isotroper Verteilung tritt die Perkolation zwar erst bei höheren Konzentration auf, jedoch ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit insgesamt stets höher als in nicht-isotropen Systemen [Gil1986]. Generell sind teilkristalline Polymere, wie z. B. XLPE, stärker von diesem Effekt der Orientierung abhängig und sensibler bzgl. der Verarbeitungseinflüsse als amorphe Polymere, wie z.B. Silikonelastomere. Des Weiteren ist die Struktur des Übergangs der Partikel zum Basispolymer entscheidend für den Ladungstransport und das elektrische Verhalten des Verbundstoffs. Es existieren zahlreiche Modelle zur Beschreibung des Ladungstransports in solchen nanoskalig gefüllten Systemen, die in den Kapiteln 2.4 und 2.5 näher beschrieben werden.

2.4 Ladungstransport in polymeren Isolierstoffen

Zur elektrischen Charakterisierung von polymeren Isolierstoffen müssen zunächst die Ladungstransportmechanismen beschrieben werden. In diesem Kapitel werden die wesentlichen Mechanismen, wie die Injektion, die Fortbewegung durch ohmsche oder ionische Leitfähigkeit, sowie das Einfangen von Ladungsträgern durch Haftstellen erläutert. Zur besseren Beschreibung dieser Mechanismen ist das Energiebändermodell hilfreich und soll zunächst kurz rekapituliert werden.

2.4.1 Energiebändermodell und Haftstellen

Hinsichtlich des strukturellen Aufbaus besitzen Polymere kristalline Gebiete mit periodischem Aufbau und amorphe Gebiete ohne geordnete Molekülstruktur. Das klassische Energiebändermodell aus der Quantenmechanik zur Beschreibung elektronischer Energiezustände gilt jedoch in seiner einfachen Form nur für ideale Kristalle. Zur Beschreibung von Polymeren mit kristallinen sowie amorphen Phasen wird in der Regel trotzdem das klassische Bändermodell, jedoch erweitert um sog. Haftstellenzustände, verwendet (vgl. Abbildung 2.21).

Wie in Abbildung 2.21 dargestellt, muss ein Elektron, um am Ladungstransport teilzunehmen, in das Leitungsband gelangen und dazu die Bandlücke überwinden. In einem idealen Isolator bzw. einem hochkristallinen Material ist dies nur durch eine direkte Bandleitung möglich, und das Elektron muss mindestens die Energie der Bandlücke besitzen. In teilkristallinen oder amorphen Materialien existieren Zwischenzustände in Form von Haftstellen, die es auch Elektronen mit geringerer Energie erlaubt, durch „Hüpfen“ (engl.: *hopping*) in das Leitungsband zu gelangen. Diese Haftstellenleitung ist maßgeblich von der Haftstellentiefe und der damit verbundenen Verweildauer abhängig. Es wird im Allgemeinen zwischen *flachen* und *tiefen* Haftstellen unterschieden, deren charakteristische Eigenschaften für die energetische Tiefe, Dichte, Verweildauer sowie deren Ursprung in Tabelle 2.1 aufgeführt sind.

Tabelle 2.1: Charakteristische Eigenschaften von flachen und tiefen Haftstellen, nach [Lut2011], [Maz2013] und [Not2013]

Eigenschaft	flache Haftstellen	tiefe Haftstellen
Haftstellentiefe in eV	< 0,3...0,5	> 0,3...0,5
Haftstellendichte in cm ⁻³	10 ²¹ ...10 ²²	10 ¹⁵ ...10 ¹⁹
Verweildauer (RT) in s	10 ⁻¹³ ...10 ⁻¹¹	Sekunden bis mehrere Tage
Vorkommen bzw. Ursprung	<ul style="list-style-type: none"> ▪ amorphe Gebiete ▪ freies Volumen 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ amorph-kristalline Grenzgebiete ▪ Verunreinigungen

Aus Tabelle 2.1 lässt sich schließen, dass flache Haftstellen den Ladungstransport durch ein Material eher begünstigen, da sie eine relativ geringe Austrittsarbeit benötigen und aufgrund ihrer hohen Dichte nahe dem Leitungs- und Valenzband die effektive Bandlücke reduzieren (vgl. Abbildung 2.21). Tiefe Haftstellen dagegen haben aufgrund der hohen Austrittsarbeit eine eher hemmende Wirkung auf den Ladungstransport. In Bezug auf die Raumladungsansammlung bewirken flache Haftstellen eher eine Ausbildung von *Heterocharges*, da die Ladungsträger leicht durch das Material wandern können und sich an der Gegenelektrode ansammeln. Dagegen bewirken tiefe Haftstellen ein sofortiges Einfangen der injizierten Ladungsträger vor den Elektroden, und es kommt zur Ausbildung von *Homocharges*.

2.4.2 Spezifische elektrische Leitfähigkeit

Im Bereich niedriger elektrischer Feldstärken gilt für den Zusammenhang zwischen der elektrischen Spannung bzw. elektrischen Feldstärke und dem Strom bzw. der Stromdichte der Zusammenhang nach Gleichung 2.8, und durch Einführen der parameterabhängigen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit κ folgt der Ausdruck in Gleichung 2.12.

$$J = \kappa \cdot E = \left(\sum_{i=1}^{N_c} |q_i n_i \mu_i| \right) \cdot E \quad (2.12)$$

Dabei beschreibt N_c die Anzahl der beteiligten Ladungsträgerarten (z. B. Elektronen, Löcher oder Ionen), q_i deren elektrische Ladung, n_i deren Volumendichte und μ_i deren Mobilität [Maz2013]. In Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T kann im Bereich niedriger elektrischer Feldstärken für die spezifische elektrische Leitfähigkeit ein Zusammenhang nach dem *Arrhenius-Gesetz* aufgestellt werden (siehe Gleichung 2.13).

$$\kappa(T) = \kappa_{0T} \cdot \exp\left(-\frac{W_T}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

In Gleichung 2.13 sind W_T die Aktivierungsenergie zur Überwindung der Potentialbarriere des thermisch aktivierten Prozesses, κ_{0T} ein Vorfaktor als Bezugsgröße zur spezifischen Leitfähigkeit und k_B die Boltzmann-Konstante. Die Potentialbarriere wird unter Einwirkung eines elektrischen Feldes verzerrt, wodurch der Ladungstransport erleichtert wird (vgl. Abbildung 2.22).

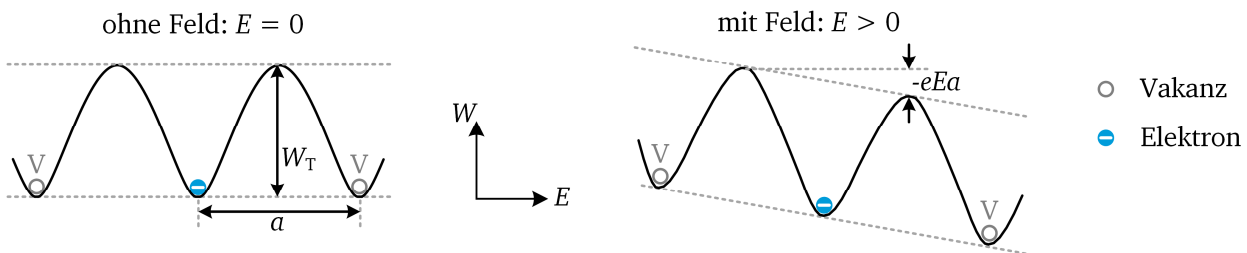


Abbildung 2.22: Absenkung der Potentialbarriere durch ein elektrisches Feld, nach [Lut2011]

Aus Abbildung 2.22 wird deutlich, dass der Ladungsträger (hier als Beispiel ein Elektron) ohne äußeres elektrisches Feld die volle thermische Aktivierungsenergie W_T aufbringen muss, um seinen Zustand zu wechseln. Durch das äußere Feld findet eine Absenkung der Potentialbarriere in Abhängigkeit der Elementarladung e , des Abstands a zur nächsten freien Stelle (Vakanz) sowie der Feldstärke E statt. Diese Feldabsenkung erleichtert es Ladungsträgern, von einem besetzten Zustand in einen freien unbesetzten Zustand (Vakanz) zu wechseln [Kao2004], [Lut2011].

Die hier beschriebene Absenkung von Potentialbarrieren ermöglicht verschiedene Ladungstransportmechanismen in polymeren Isolierstoffen. Im nächsten Abschnitt wird ein Überblick über die wichtigsten Mechanismen gegeben, beginnend bei der Injektion von Ladungsträgern aus Elektrodenoberflächen (*Schottky-Injektion*) bis zu deren Fortbewegung im Isolierstoff aufgrund von thermisch sowie elektrisch aktivierter Haftstellenleitung (*hopping*).

2.4.3 Ladungsträgerinjektion und Haftstellenleitung

Wird ein polymerer Isolierstoff mit metallischen Elektroden kontaktiert, so kann es ab bestimmten lokalen Feldstärken zur Ladungsträgerinjektion kommen. Wie zuvor in Abbildung 2.22 dargestellt, kommt es aufgrund des elektrischen Feldes zu einer Absenkung der Coulombschen Potentialbarriere, was zur sog. *Schottky-Injektion* führt. Der Schottky-Mechanismus beschreibt einen thermisch stimulierten und feldassistierten Injektionsprozess. In Abbildung 2.23 (links) ist dieser Mechanismus zusammengefasst dargestellt. Die thermische Energie der Ladungsträger reicht zunächst nicht aus, um die notwendige Austrittsarbeit Φ_m der Elektrode bzw. die aufgrund der Spiegelladung erzeugte potenzielle Energie $\Phi_s(x)$ zu überwinden. Dabei gilt, dass ein Ladungsträger in einem gewissen Abstand x zur Metalloberfläche einen Ladungsträger entgegengesetzter Polarität im Metall induziert. Zwischen diesen beiden Ladungsträgern wirkt nun eine Coulombsche Anziehungskraft (auch *Spiegel-* oder *Bildkraft*). Die potenzielle Energie des Ladungsträgers $\Phi_s(x)$ ergibt sich schließlich aus der Arbeit, die verrichtet werden muss, um den Ladungsträger aus dem Unendlichen zur Position x zu bewegen. Existiert nun ein äußeres homogenes elektrisches Feld E , dann überlagert sich zu $\Phi_s(x)$ ein linearer potenzieller Energieverlauf $\Phi_E(x)$. Der resultierende Verlauf der Potentialbarriere $W(x)$ ergibt sich aus der Differenz von $\Phi_s(x)$ und $\Phi_E(x)$.

(siehe Abbildung 2.23 links). Aufgrund der zusätzlichen Absenkung der Potentialbarriere um den Betrag ΔW_E durch das äußere elektrische Feld wird eine Ladungsträgerinjektion erleichtert. Zur Beschreibung der Feldstärkeabhängigkeit des Schottky-Mechanismus werden die Breite der Potentialbarriere bzw. die Position x_{\max} des Maximums von $W(x)$ sowie die maximale Absenkung der Barriere ΔW_E herangezogen (siehe Gleichung 2.14 und 2.15) [Maz2013], [Kao2004].

$$x_{\max} = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E}} \quad (2.14)$$

$$\Delta W_E = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} = \beta_S \sqrt{E} \quad (2.15)$$

Aus Gleichung 2.14 wird ersichtlich, dass bei sehr hohen Feldstärken die sog. *Fowler-Nordheim-Injektion* ein Tunneln durch die Potentialbarriere ermöglicht (vgl. Abbildung 2.23, links). Die dafür notwendigen Abstände von $x_{\max} < 1$ nm werden jedoch für gängige Polymere mit einer relativen Permittivität von $\epsilon_r \approx 3$ erst ab Feldstärken von $E > 100$ kV/mm erreicht. Solche Feldüberhöhungen sind nur an mikroskopischen Fehlstellen möglich und für feste Isolierstoffe eher unwahrscheinlich. Des Weiteren ist die Absenkung der Potentialbarriere proportional zu \sqrt{E} , wobei β_S der sog. *Schottky-Koeffizient* ist [Kao2004].

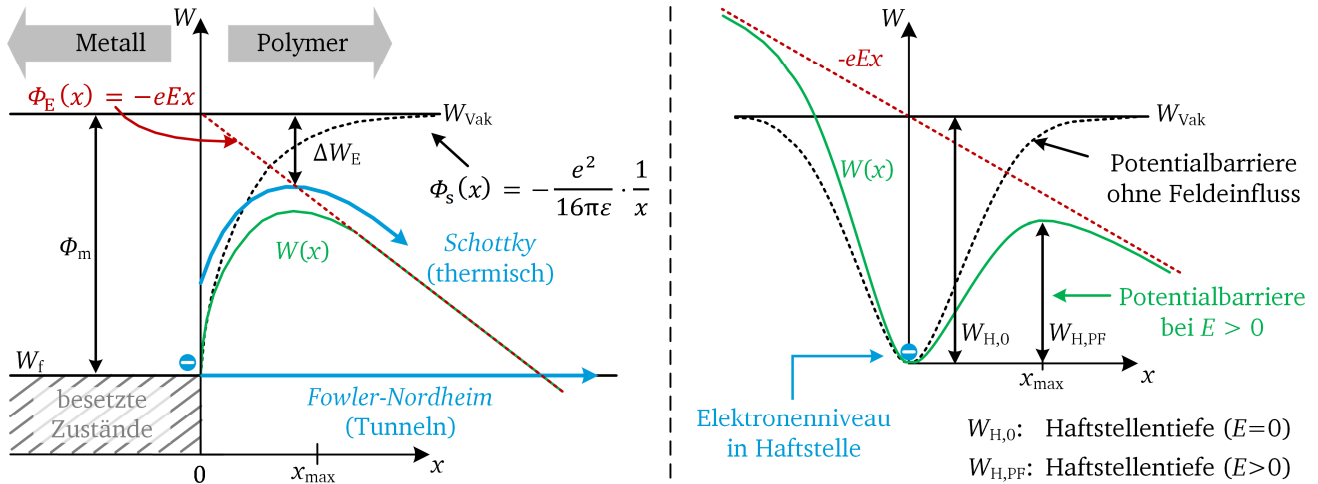


Abbildung 2.23: Links: Energiebändermodell des Schottky- und Fowler-Nordheim-Mechanismus an einer Metall-Polymer-Grenzfläche; Rechts: Darstellung des Poole-Frenkel-Effekts an einer Haftstelle für Elektronen, nach [Kao2004] und [Küc2018*]

Die Absenkung von Potentialbarrieren findet nicht nur am Metall-Polymer-Übergang statt, sondern auch innerhalb des Polymers an den zuvor beschriebenen Haftstellen. In Abbildung 2.23 (rechts) ist dies am Beispiel eines in einer Haftstelle gefangenen Elektrons dargestellt. Die feldassistierte Absenkung von Potentialbarrieren einer Haftstelle wird *Poole-Frenkel-Effekt* genannt und wirkt unterstützend für die bereits erwähnte Haftstellenleitung in einem Polymer. Bei einem reinen *hopping*-Prozess kann es bei Temperaturen unterhalb 100 K zu Tunnelprozessen kommen, wenn der Abstand zwischen zwei benachbarten Haftstellen weniger als 5 nm beträgt [Vin2008]. Für technisch relevante Temperaturen dominieren die thermisch angeregten Hüpfprozesse, welche jedoch aufgrund der Haftstellentiefe eher unwahrscheinlich sind [Lut2011]. Viel wahrscheinlicher ist eine Haftstellenleitung von thermisch angeregten

Ladungsträgern bei einem zusätzlich angelegten elektrischen Feld nach dem Poole-Frenkel-Mechanismus. Wie zuvor für den Schottky-Mechanismus kann auch hier die Absenkung der Potentialbarriere mathematisch beschrieben werden (siehe Gleichung 2.16).

$$W_{H,PF} = W_{H,0} - \beta_{PF}\sqrt{E} \quad (2.16)$$

In Gleichung 2.16 beschreibt $W_{H,PF}$ die effektive Potentialbarriere, $W_{H,0}$ die allgemeine Potentialbarriere ohne elektrisches Feld und β_{PF} den sog. *Poole-Frenkel-Koeffizienten*, wobei der Zusammenhang $\beta_S = 0,5\beta_{PF}$ gilt [Maz2013]. Der Einfluss der Haftstellentiefe $W_H (= W_{H,PF})$ auf die spezifische Leitfähigkeit, bedingt durch den Poole-Frenkel-Effekt, kann nach [Wan2016] wie folgt beschrieben werden:

$$\kappa = e\mu_p n_L = e\mu_p \sqrt{N_D N_{eff}} \cdot \exp\left(-\frac{W_{H,0} - \beta_{PF}\sqrt{E}}{2k_B T}\right) \quad (2.17)$$

mit

$$\mu_p = \mu_c \left[1 + \exp\left(\frac{W_{H,0} - \beta_{PF}\sqrt{E}}{k_B T}\right)\right]^{-1} \quad (2.18)$$

In Gleichung 2.17 und 2.18 sind n_L die Elektronendichte im Leitungsband, N_D die Donatordichte, N_{eff} die effektive Zustandsdichte im Leitungsband und μ_p die Haftstellenmobilität der Ladungsträger mit dem konstanten Faktor μ_c . Es wird ersichtlich, dass eine erhöhte Haftstellentiefe W_H die Mobilität μ_p und zusätzlich den Exponentialterm in Gleichung 2.17 verringert. Dies führt dazu, dass tiefere Haftstellen insgesamt zu einer Widerstandserhöhung des Materials führen, während viele flache Haftstellen einen Ladungstransport eher begünstigen.

Füllstoffe können dazu eingesetzt werden, den Ladungstransport im Polymer gezielt zu beeinflussen. In der Regel werden durch das Hinzufügen von Füllstoffen tiefe Haftstellen im Material erzeugt (vgl. Tabelle 2.1). Füllstoffe, wie z. B. Carbon Black, erzeugen an ihren Oberflächen kristallin-amorphe Grenzgebiete, in denen sich bevorzugt Ladungsträger ansammeln. Die hier beschriebene Haftstellenleitung ist vor allem für das Perkolationsverhalten von Verbundstoffen mit nanoskaligen Füllstoffen ausschlaggebend (siehe Kapitel 2.5.3).

Da im Rahmen dieser Arbeit ein Silikonelastomer (LSR) mit einem nanoskaligen Carbon Black (CB) untersucht wurde, soll im nächsten Kapitel der generelle Einfluss von Nanofüllstoffen auf das Ladungstransportverhalten beschrieben werden.

2.5 Einfluss von Nanofüllstoffen auf den Ladungstransport

Werden Füllstoffe in ein polymeres Material eingebracht, so ergeben sich zusätzliche, für den Ladungstransport interessante Eigenschaften, da die Partikel abhängig von ihren chemischen und elektrischen Eigenschaften eine Verbindung mit der Polymermatrix eingehen. Dieser Übergangsbereich zwischen Partikeloberfläche und Polymermatrix wird als sog. *Interphase* oder *Interzone* bezeichnet [Lew2004]. Im Folgenden wird zunächst der Einfluss der Partikelgröße auf die Interzone beschrieben. Anschließend werden aus der Literatur die wichtigsten Modelle zur Beschreibung von Interzonen kurz zusammengefasst und der Einfluss auf den Ladungstransport diskutiert.

2.5.1 Einfluss der Partikelgröße

Die Dicke der Interzone wird maßgeblich von den Materialeigenschaften der Füllstoffpartikel und des Polymers bestimmt und ist annähernd konstant für verschiedene Partikelgrößen [Lew2004]. Dadurch steigt der relative Volumenanteil der Interzone mit abnehmender Partikelgröße stark an, auch wenn das Füllstoffvolumen selbst unverändert bleibt [Rät2009]. Dieser Effekt ist beispielhaft anhand sphärischer Partikel in Abbildung 2.24 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Nanoskalierung dazu führt, dass die Eigenschaften des Verbundstoffes maßgeblich von den Eigenschaften der Interzone bestimmt werden. Mit Blick auf das in Kapitel 2.3.3 beschriebene Perkulationsverhalten bedeutet dies, dass die Perkolationsschwelle für nanoskalige Füllstoffe einschließlich ihrer Interzone weit unterhalb der für mikroskalige Füllstoffe liegt. Dies hat den besonderen Vorteil, dass zum Erzielen der gewünschten Materialeigenschaften nur geringe Mengen an Nanofüllstoff benötigt werden und somit vor allem die mechanischen Eigenschaften des Verbundstoffes nicht verschlechtert werden. Zur Perkolation ist nun nicht mehr ein physisches Berühren der Partikeloberflächen notwendig, es genügt eine Überlappung der Interzonen, bzw. bei einem Interzonenabstand kleiner 10 nm ist auch ein Ladungstransport durch feldassistierte Hüpfprozesse möglich (siehe Kapitel 2.4.3) [Vin2008]. In verschiedenen Literaturquellen wird die Dicke der Interzone auf wenige Nanometer bis zu mehreren 10 nm geschätzt [Rät2009], [Sei2014].

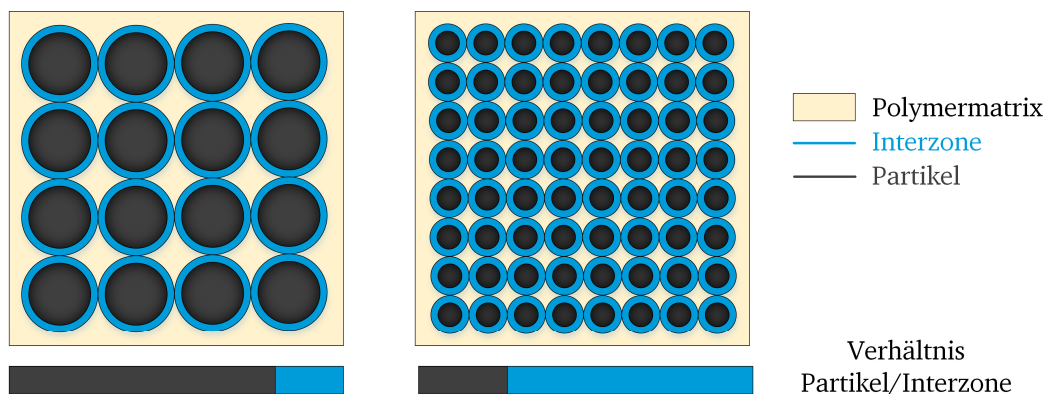


Abbildung 2.24: Einfluss der Partikelgröße auf den Volumenanteil der Interzone, nach [Rät2009]

2.5.2 Modelle zur Beschreibung der Interzone

Es existieren verschiedene Modelle nur zur Beschreibung der Interzone und deren Eigenschaften. Der Einfachheit halber soll an dieser Stelle ein Überblick über die drei wichtigsten Modelle gegeben werden. Eine genaue mathematische Beschreibung ist den jeweils angegebenen Literaturquellen zu entnehmen.

Das Interphasenvolumen-Modell nach Rätzke [Rät2006], [Rät2009]

Dieses Modell basiert auf einer Ausrichtung von Polymerketten aufgrund der Eigenschaften der Partikeloberfläche. In Bereichen ohne Füllstoff sind die Polymerketten zufällig angeordnet bzw. ungeordnet, wohingegen in der Nähe von Füllstoffen eine eher geordnete Struktur herrscht. Dabei können die Polymerketten, je nach Füllstoffeigenschaft, parallel oder radial zur Partikeloberfläche ausgerichtet sein (siehe Abbildung 2.25). Dieser anders strukturierte Bereich wird dabei als Interphase bzw. Interzone bezeichnet (blauer Bereich).

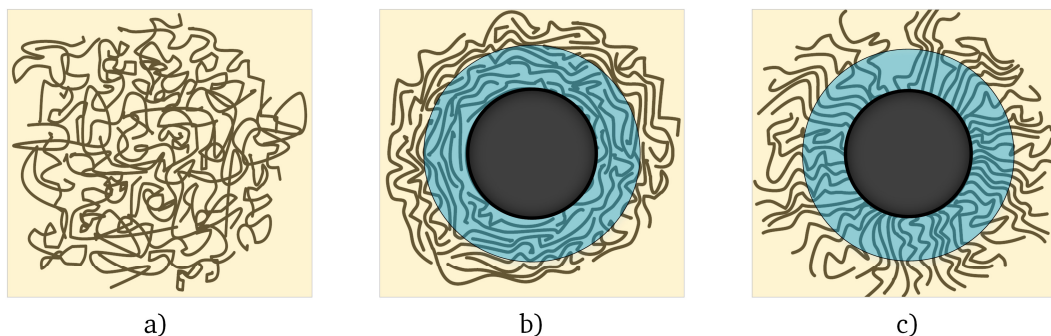


Abbildung 2.25: Einfluss von Füllstoffpartikeln auf die Polymerkettenausrichtung: a) kein Einfluss (ungeordnete Polymerketten); b) Parallel zur Partikeloberfläche und c) Radial ausgerichtete Polymerketten, nach [Rät2006]

Zur Ausbildung der Interphase sind demnach die Wechselwirkungen zwischen dem Füllstoffpartikel und den Polymerketten, aber auch die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten selbst, verantwortlich. Zu den wichtigen Wechselwirkungskräften zählen die *Coulombkraft*, die *Polarisationskraft* sowie die Kraft zwischen *kovalenten Bindungen*. Die Coulombkraft beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung zwischen geladenen Atomen oder auch permanenten Dipolen, und die dadurch hervorgerufene Bindungsenergie ist im Vergleich zu den Bindungsenergien¹⁷ zwischen Polymerketten relativ schwach. In Abhängigkeit der Ladung und der Permittivität der Polymermatrix hat die Coulombkraft jedoch eine relativ große Reichweite von einigen 100 nm [Sei2014]. Wird ein elektrisches Feld angelegt, dann entstehen durch permanente und induzierte Dipole sog. Polarisationskräfte. Innerhalb der Füllstoffpartikel werden in Abhängigkeit der Materialeigenschaften (Permittivität und spezifische elektrische Leitfähigkeit) des Füllstoffs und des Polymers unterschiedlich starke Dipole induziert und wirken als Haftstellen (siehe Kapitel 2.5.3). Kovalente Bindungen existieren zwischen zwei Polymerketten bzw. zwischen Füllstoffpartikel und Polymerketten. Die Anzahl der kovalenten Bindungen bestimmt den Vernetzungsgrad eines Polymers, und dadurch ist es möglich, die mechanische Festigkeit durch die Zugabe von Nanofüllstoffen zu erhöhen [Dom2005].

Neben den mechanischen Eigenschaften werden auch die dielektrischen Eigenschaften durch die Zugabe von Nanofüllstoffen beeinflusst. Durch die zusätzlichen Bindungen zwischen den Polymerketten und den Füllstoffpartikeln ändert sich die Beweglichkeit der Polymerketten. Dies hat zur Folge, dass sich die Polarisations-eigenschaften und damit auch die Permittivität und der dielektrische Verlustfaktor beeinflussen lassen. Je nach Materialeigenschaften können diese Parameter durch die Zugabe von Nanofüllstoffen steigen oder fallen [Tan2004], [Tan2005]. Aufgrund der Nanofüllstoffe kommt es zu einer Vielzahl amorpher und teilkristalliner Bereiche sowie zu Übergängen im Verbundstoff. Diese Bereiche können als Haftstellen für Ladungsträger dienen und somit die spezifische elektrische Leitfähigkeit erheblich beeinflussen. Die Entstehung solcher Haftstellen und deren Einfluss auf den Ladungstransport wird in Kapitel 2.5.3 näher beschrieben. Die Dicke der Interzone kann nach dem Interphasenvolumen-Modell zwischen einigen wenigen Nanometern und 200 nm liegen [Rät2009].

Das Intensitäts-Modell nach Lewis (mit elektrischer Doppelschicht) [Lew2004], [Lew2006]

Die Grundlage des Intensitäts-Modells ist der Grenzbereich (Interzone) zwischen Füllstoffpartikel und Polymermatrix, der nach Lewis völlig andere chemische sowie elektrische Eigenschaften besitzen kann

¹⁷ Die Bindungsenergie von Si-O-Gruppen liegt bei etwa 450 kJ/mol, während die Bindungsenergien aufgrund zwischenmolekularer Kräfte in der Regel kleiner als 12 kJ/mol sind [Dom2005].

als der Füllstoff bzw. die Matrix. Dieses Modell ist sehr anschaulich zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Nanofüllstoffen und Polymer, jedoch ist eine physikalische Beschreibung nicht vorhanden. Dazu wurde in [Lew2006] das Modell um die *elektrische Doppelschicht* erweitert, welche die Partikel umgibt. Zur Veranschaulichung wird nachfolgend dieses Modell für den Fall von Carbon Black in einer Polymermatrix näher beschrieben (siehe Abbildung 2.26).

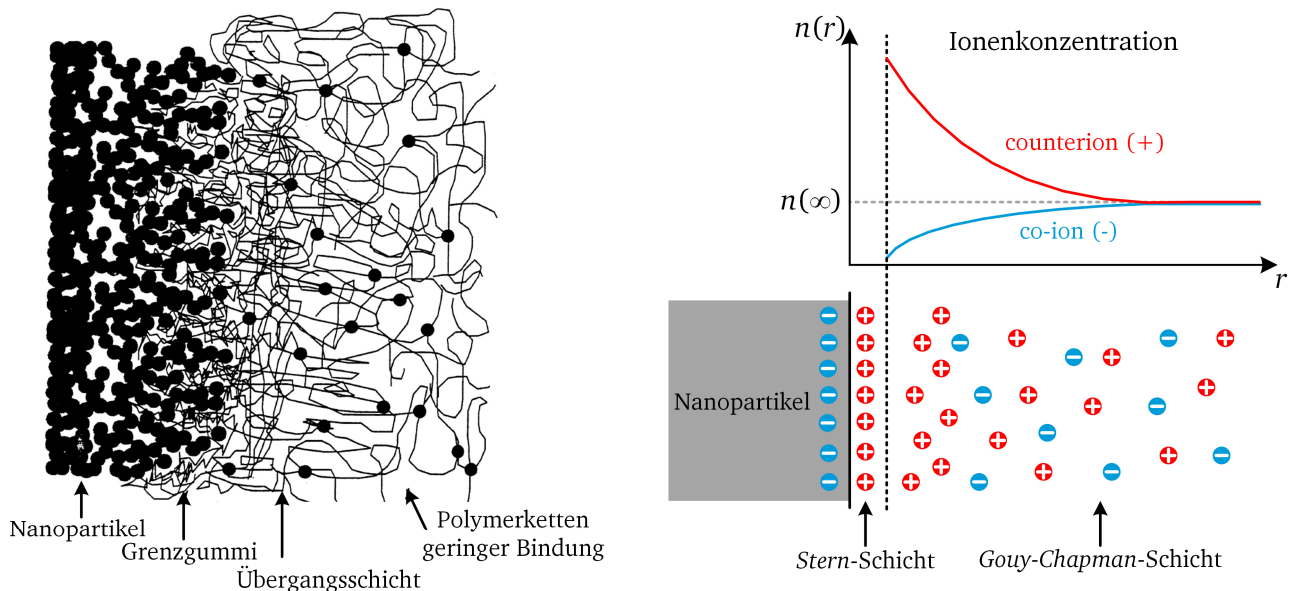


Abbildung 2.26: Links: Schematischer Aufbau der Interzone zwischen Carbon Black und Polymermatrix, nach [Kas2002]; Rechts: Aufbau der elektrischen Doppelschicht innerhalb der Interzone, nach [Lew2004]

Carbon Black besitzt je nach Typ und Herstellungsprozess verschiedene Sauerstoffkomplexe auf seiner Oberfläche, welche aktive Zentren für Bindungen mit Polymerketten darstellen. Dieser Bereich der Bindungen wird schließlich als Interzone bezeichnet. Die Struktur innerhalb dieser Interzone besteht aus drei Schichten unterschiedlicher Bindungsstärke und Dicke. Der Bereich direkt an der Oberfläche der Nanopartikel wird als *Grenzgummi* bezeichnet und besitzt Schichtdicken von 1 bis 10 nm [Kas2002]. An diesen Bereich relativ unbeweglicher Molekülketten schließt sich eine *Übergangsschicht* an, welche den stark gebundenen Grenzgummibereich über Verschlaufungen mit den geringer gebundenen Polymerketten verbindet. Diese beiden äußeren Schichten können mehrere 10 nm dick sein [Tan2005]. Zur Beschreibung der physikalischen Unterschiede (z. B. elektrostatische Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Polymer), wird den drei Bereichen eine elektrische Doppelschicht überlagert (siehe Abbildung 2.26). Je nach Kombination von Füllstoff und Polymer werden die Partikel entweder positiv oder negativ geladen. Ein Überblick über verschiedene Kombinationen und die entsprechende Aufladung sind in [Tan2005] aufgeführt. Für den Fall eines negativ geladenen Nanopartikels würden sich vor allem durch elektrostatische Bindung positive Ionen ansammeln bzw. würden Polymerketten sich wie Dipole entsprechend ausrichten. Dadurch entsteht direkt an der Oberfläche des Nanopartikels eine sehr unbewegliche Schicht (*Stern-Schicht*, wenige Nanometer dick) und eine weiter außenliegende, beweglichere Schicht (diffuse Schicht bzw. *Gouy-Chapman-Schicht*). Vor allem in hochohmigen Polymeren kann die diffuse Schicht mehrere 10 nm dick sein [Lew2005]. Diese äußere Schicht besitzt eine in radiale Richtung abnehmende Ionenkonzentration an Ladungen mit entgegengesetzter Polarität zur Partikelladung (sog. *counterions*) sowie eine ansteigende Konzentration der gleichgeladenen Ionen (*co-ions*). Mit ausreichendem Abstand nähern sich beide Konzentrationen der gleichen Konzentration $n(\infty)$ an. Innerhalb

dieser elektrischen Doppelschicht befindet sich eine erhöhte Anzahl von beweglichen Ladungsträgern, die zu einer Perkolation führen können, sobald sich die Doppelschichten bzw. Interzonen berühren. Neben einer Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit führt die erhöhte Konzentration an Ladungsträgern auch zu einer stärkeren Polarisierung, welche zu einer Erhöhung der Permittivität des Verbundstoffs führen kann [Lew2004]. Zur Bestimmung der Partikelladung kann das sog. *Zeta-Potential* gemessen werden. Dabei handelt es sich um das Potential zwischen der Stern- und Gouy-Chapman-Schicht und beschreibt das Oberflächenpotential der Partikel [Dör1994]. Das Intensitäts-Modell eignet sich sehr gut, um Polarisations- und Ladungstransportphänomene in Nanokompositen zu beschreiben [Rät2009].

Das Multischichten-Modell nach Tanaka [Tan2005]

Dieses Modell stellt eine Kombination der zuvor beschriebenen Modelle dar, entstand allerdings früher als das Interphasenvolumen-Modell nach Rätzke. Dabei wird die Interzone in drei Schichten mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften aufgeteilt (siehe Abbildung 2.27). Die erste Schicht (auch gebundene Schicht bzw. engl.: *bonded layer*) besteht aus Polymerketten, die mit der Partikeloberfläche stark gebunden sind, und ist etwa 1 nm dick.

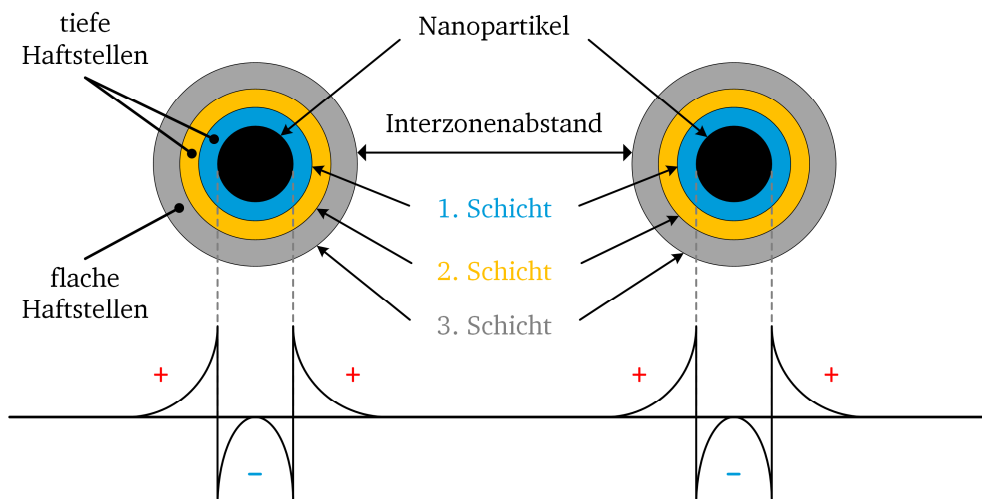


Abbildung 2.27: Schematischer Aufbau des Multischichten-Modells zur Beschreibung der Interzone, nach [Tan2005]

Die zweite Schicht (umhüllende Schicht bzw. engl.: *bound layer*) umfasst eine Struktur von Polymerketten, die stark mit der ersten Schicht und der Partikeloberfläche gebunden sind bzw. wechselwirken, und die bis zu 10 nm dick sein kann. Die dritte Schicht ist lose (engl.: *loose layer*) an die zweite Schicht gebunden und besteht aus einer ungeordneten Polymerstruktur. Im Gegensatz zum Basispolymer unterscheidet sie sich in der Beweglichkeit der Polymerketten und im Grad der Kristallinität. Die Schichtdicke kann mehrere 10 nm betragen. Aufgrund einer den drei Schichten überlagerten elektrischen Doppelschicht wird ein Dipolmoment erzeugt. In Abbildung 2.27 ist für den Fall von negativ geladenen Partikeln die Ladungsverteilung schematisch dargestellt. Des Weiteren wird in diesem Modell auch die Erzeugung von Haftstellen aufgrund von Nanofüllstoffen beschrieben. Auch wenn es noch keine experimentellen Nachweise gibt, wird vermutet, dass sich in der dritten Schicht vor allem flache Haftstellen ausbilden und die Verteilung von flachen Haftstellen innerhalb des Basispolymers beeinflusst wird. In der ersten und zweiten Schicht dominieren vor allem tiefe Haftstellen aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung. Auf die Erzeugung solcher Haftstellen wird in Kapitel 2.5.3 näher eingegangen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich alle Modelle zur Beschreibung der Interzone nicht widersprechen, sondern ergänzen. Es lassen sich verschiedene Phänomene mit dem einen oder anderen Modell besser erklären. Um den Einfluss von Nanofüllstoffen besser zu verstehen, ist es notwendig, alle Modelle in Betracht zu ziehen, auch wenn eindeutige experimentelle Nachweise teilweise noch fehlen.

2.5.3 Haftstellen aufgrund von Nanofüllstoffen

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Nanofüllstoffen bzw. Haftstellen auf den Ladungstransport beschrieben. Dabei wird zwischen Haftstellen aufgrund von *dauerhaften* und *induzierten Dipolen* unterschieden [Meu2001]. Jeder Isolierstoff besitzt physikalische (z. B. Unregelmäßigkeiten in den Polymerketten bzw. deren Ausrichtung) und chemische (z. B. gebrochene Bindungen oder Verunreinigungen) Defekte, die in Form von dauerhaften Dipolen als Haftstellen für Ladungsträger wirken. Dabei haben chemisch bedingte Haftstellen in der Regel tiefere Haftstellen mit $W_H > 1$ eV [Tak2008]. Die Haftstellentiefe ist dabei ein Maß für die benötigte Energie, die ein Ladungsträger aufbringen muss, um am Ladungstransport teilzunehmen, und bestimmt maßgeblich die Verweildauer innerhalb der Haftstelle (siehe Tabelle 2.1). Induzierte Dipole entstehen durch ein äußeres elektrisches Feld, was zur Ladungsverschiebung innerhalb der Nanopartikel führt. Für den Fall eines sphärischen Nanopartikels (2) in einer isolierenden Polymermatrix (1) sind in Abbildung 2.28 die Auswirkungen auf die Potentialverteilung Φ im Bereich der Partikel dargestellt. In Abwesenheit eines Partikels bzw. bei gleicher Permittivität führt das äußere Grundfeld E_0 zu einer linearen Potentialverteilung, und es findet keinerlei Potentialverzerrung statt (Bereich A). Für den Fall eines isolierenden Partikels unterschiedlicher Permittivität kommt es aufgrund der Influenzwirkung zu einer Ladungsverschiebung, und die elektrischen Feldlinien werden zum Partikel hin verzerrt (Bereich B). Der Grundverteilung des Potentials Φ_0 wird die Potentialverteilung des Partikels $\Phi(r)$ (in rot) überlagert, und es entsteht eine verzerrte Potentialverteilung (in blau). Für leitfähige Partikel ist diese Verzerrung (rot) viel stärker, da hier der Ladungsverschiebung ein Ladungstransport innerhalb des leitfähigen Partikels überlagert ist (Bereich C). Da im Inneren von leitfähigen Partikeln das elektrische Feld Null ist, ist das Potential konstant (blau). Diese Potentialverzerrungen werden schließlich als Potentialbarrieren bezeichnet und stellen Haftstellen für Ladungsträger dar.

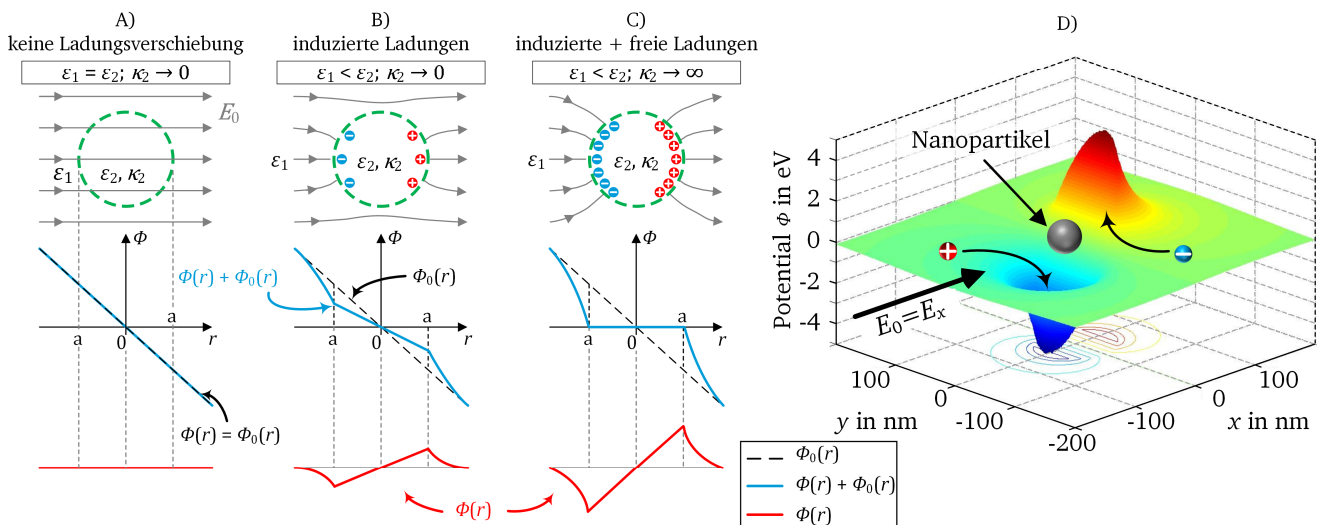


Abbildung 2.28: Modell zur Beschreibung der Dipolpolarisation von isolierenden und leitfähigen Nanopartikeln (2) in einer isolierenden Matrix (1) mit Veranschaulichung der Potentialbarrieren, nach [Tak2008] und [Li2018a]

Zur Veranschaulichung der Potentialbarrieren ist in Abbildung 2.28 (Bereich D) eine dreidimensionale Verteilung der Potentialverzerrung (von Fall C) aufgrund eines äußeren elektrischen Grundfelds E_0 in x -Richtung um ein Nanopartikel dargestellt [Li2018a]. Aus dieser Darstellung wird der geläufige Ausdruck „Potentialtopf“ ersichtlich. Des Weiteren ist schematisch dargestellt, dass sich positive sowie negative Ladungsträger bevorzugt in diesen Haftstellen aufhalten, da diese für sie energetisch günstigere Zustände darstellen. Für eine exakte mathematische Beschreibung der Potentialverzerrung wird an dieser Stelle verzichtet und auf [Tak2008] verwiesen. Ein interessanter Zusammenhang zwischen der Haftstellentiefe W_H , der elektrischen Feldstärke E , der Elementarladung e sowie dem Partikelradius r_p ist in Gleichung 2.19 beschrieben (gültig für elektrisch leitfähige Partikel) [Tak2008].

$$W_H = e \cdot E \cdot r_p \quad (2.19)$$

Für das in Abbildung 2.28 (D) gezeigte Beispiel wurde ein Partikelradius von 50 nm bei einer Feldstärke von 100 kV/mm angenommen. Setzt man diese Werte in Gleichung 2.19 ein, so ergibt sich eine Haftstellentiefe von 5 eV. Für isolierende Partikel gilt Gleichung 2.19 nicht, da hier das Verhältnis der Permittivitäten ausschlaggebend ist. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich leitfähiges Carbon Black untersucht wurde, wird auf eine genauere Beschreibung für isolierende Partikel verzichtet (siehe dazu jedoch [Tak2008]). Eine wichtige Erkenntnis aus Gleichung 2.19 ist die Zunahme der Haftstellentiefe im Fall größerer Partikeldurchmesser. Für Carbon Black bilden sich ab bestimmten Füllstoffkonzentrationen sog. Agglomerate aus, die wesentlich größer sind als die Primärpartikel. Für sphärische Agglomerate würden sich sehr tiefe Haftstellen ergeben, die näherungsweise proportional zum Durchmesser der Agglomerate ansteigen. Je stärker die Verzweigungen der Agglomerate sind, bzw. je größer das Aspektverhältnis wird, desto kleiner wird wiederum die Haftstellentiefe [Tak2008].

Basierend auf den zuvor erläuterten Eigenschaften der Interzone und der Haftstellen kann der Ladungstransport in Abhängigkeit der Partikelleitfähigkeit nach dem Modell von Lewis [Lew2006] beschrieben werden. Im Fall von isolierenden Partikeln findet der Ladungstransport bevorzugt innerhalb des Basispolymers durch Hüpfprozesse statt (vgl. Abbildung 2.29, Pfad B). Der Grund hierfür ist, dass die Potentialbarrieren aufgrund der aufgebauten Dipole den Austritt aus der Interzone in das Basispolymer zwar erleichtern, jedoch den Weg in die Interzone erschweren (Pfad A). Sobald sich die Interzonen jedoch berühren oder sich auf wenige Nanometer nähern, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass sich die Ladungsträger bevorzugt innerhalb der Interzonen fortbewegen (Pfad C). Die spezifische Gesamtleitfähigkeit wird unterhalb der Perkolationsschwelle durch das Basispolymer und oberhalb der Perkolationsschwelle durch die Eigenschaften der Interzonen beeinflusst [Lew2006].

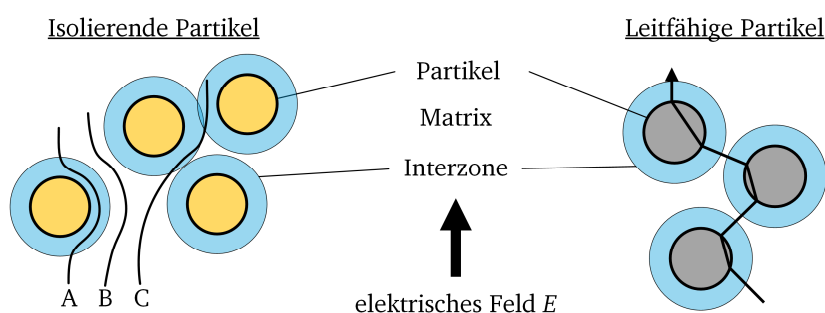


Abbildung 2.29: Durch Nanopartikel beeinflusster Ladungstransport für isolierende (links) und leitfähige (rechts) Partikel, nach [Lew2006]

Für den Fall leitfähiger Partikel findet der Ladungstransport unterhalb der Perkolationschwelle (Interzonen sind weit voneinander entfernt) wie zuvor beschrieben im Basispolymer statt. Im Bereich der Perkolationschwelle unterscheidet sich der Strompfad im Vergleich zu den isolierenden Partikeln. Die Ladungsträger bewegen sich nicht ausschließlich durch die Interzonen, sondern durch die leitfähigen Partikel fort. Der Übergang zwischen zwei benachbarten Interzonen erfolgt dabei durch feldassistierte Hüpf- oder Tunnelprozesse (siehe Kapitel 2.4.3). Die spezifische Gesamtleitfähigkeit wird oberhalb der Perkolationschwelle maßgeblich durch die spezifische Leitfähigkeit der Partikel und die elektrischen Eigenschaften der Interzonen beeinflusst [Lew2006].

2.6 Elektrische Polarisation in polymeren Isolierstoffen

2.6.1 Polarisationsmechanismen

Da im Rahmen dieser Arbeit die Permittivität bestimmt wurde, wird an dieser Stelle ein Überblick über die existierenden Polarisationsmechanismen gegeben. Den einzelnen Polarisationsmechanismen ist gemeinsam, dass verschieden geladene Teilchen durch Kraftwirkung eines elektrischen Feldes gegeneinander verschoben (gebundene Ladungen) oder bewegt (freie Ladungen) werden. In Abbildung 2.30 sind die verschiedenen Polarisationsprozesse anhand der zeitabhängigen Polarisation P aufgeführt. Um die zeitliche Skalierung greifbarer zu machen, ist eine zusätzliche Zeitachse (in blau) dargestellt.

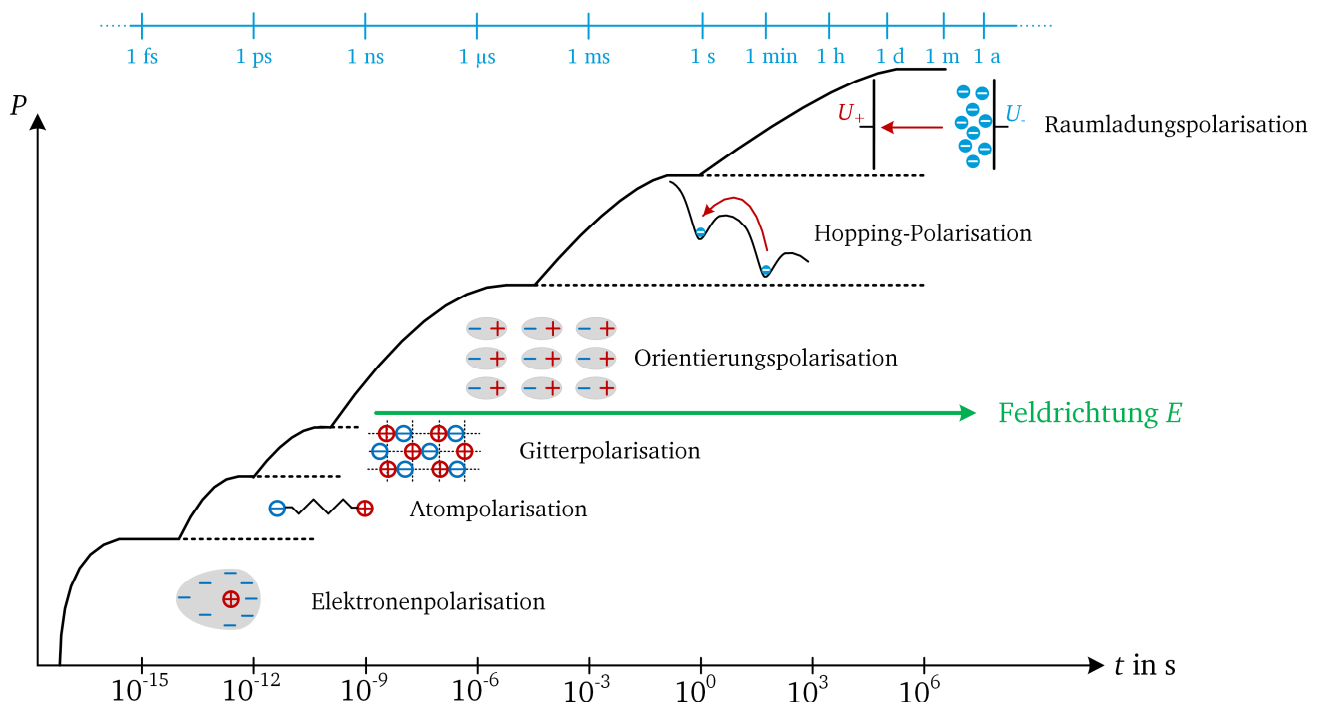


Abbildung 2.30: Polarisationsmechanismen in Abhängigkeit der Zeit bei sprungförmig angelegtem elektrischen Feld (nicht maßstabsgetreu), nach [Kao2004], [Küc2018*]

Elektronen- und Atompolarisation

Dem äußeren Feld am schnellsten folgen können die *Elektronen-* und *Atompolarisation*, wobei es entweder zu einer Verschiebung der negativen Elektronenhülle gegen den positiven Kern kommt oder sich

innerhalb eines Moleküls verschieden geladene Atome im elektrischen Feld ausrichten. Eine Temperaturabhängigkeit ist nicht zu erwarten, da es sich um intramolekulare Phänomene handelt [Kao2004].

Gitterpolarisation

Diese Art der Polarisation läuft ebenfalls sehr schnell ab und kann dem anliegenden elektrischen Feld direkt folgen. Vorausgesetzt ist jedoch ein geordnetes Kristallgitter, und da Silikonelastomere eine überwiegend amorphe Struktur aufweisen, spielt die Gitterpolarisation hier keine signifikante Rolle und wird nicht näher betrachtet.

Orientierungspolarisation (Dipolpolarisation)

Polare Materialien besitzen auch ohne elektrisches Feld einen permanenten Ladungsschwerpunkt (bzw. ein permanentes elektrisches Dipolmoment), was aufgrund unterschiedlicher Molekülanordnung, wie z. B. bei Wasser, oder Elektronegativitäten der gebundenen Atome zustande kommt. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes werden diese Dipole im Feld ausgerichtet, und es bildet sich ein Gegenfeld. Diese Polarisation ist umso stärker, je leichter sich die Polymerketten bewegen können. Ein messbarer Maßstab für die Polarisierbarkeit ist dabei die relative Permittivität ϵ_r (siehe Kapitel 2.6.2). Reine Silikonelastomere besitzen relative Permittivitäten im Bereich von $\epsilon_r \approx 3$ [Küc2017].

Hopping-Polarisation

Während die o. g. Phänomene durch untrennbar miteinander verbundene Ladungen (Atome, Moleküle) entstehen, ist vor allem in amorphen Polymeren auch mit einer *Raumladungspolarisation* durch *hopping*-Prozesse zu rechnen. Wie bereits ausführlich in Kapitel 2.5.3 beschrieben, entstehen im Bereich von Nanofüllstoffen Haftstellen für Ladungsträger. Befinden sich zwei getrennte Ladungen jeweils innerhalb einer Haftstelle in einem bestimmten Abstand zueinander, so formen sie ein sog. Hopping-Dipolmoment. Da die mittlere Verweildauer innerhalb von tiefen Haftstellen sehr lang sein kann, bewegt sich die Zeitkonstante für diese Art der Polarisation im Bereich von Millisekunden bis Jahren [Brä1979].

Raumladungspolarisation (Grenzflächenpolarisation)

An Grenzflächen verschiedener Materialien können Ladungen aufgrund von Materialunterschieden (*Maxwell-Wagner-Sillars*- bzw. MWS-Polarisation) oder durch Injektions- und Anlagerungsprozesse an den Elektroden akkumulieren (*Elektrodenpolarisation*). Ähnlich wie bei Dipolen richten sich die Grenzflächenladungen nach dem elektrischen Feld aus. Dieser Effekt führt in der Praxis dazu, dass die Permittivität im Bereich niedriger Frequenzen stark ansteigt (auch bekannt als *Low Frequency Dispersion*, LFD) [Kao2004]. Es sei angemerkt, dass vor allem für nanoskalige Füllstoffe der Einfluss der Interzone zur Grenzflächenpolarisation beitragen kann [Lew2004].

2.6.2 Parameterabhängigkeit der komplexen Permittivität

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften der Permittivität und der Einfluss der Frequenz sowie der Temperatur kurz zusammengefasst. Für eine detailliertere mathematische Beschreibung wird auf einschlägige Literaturquellen verwiesen [Kao2004], [Küc2017].

Es ist üblich, die Permittivität als komplexe Größe darzustellen. Dies hat rein praktische Gründe, damit Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste mathematisch berücksichtigt werden, welche zu einer

Phasenverschiebung zwischen dem angelegten elektrischen Feld E und der Verschiebungsdichte D führen [Kao2004]. Die nachfolgenden Beschreibungen sind schematisch in Abbildung 2.31 dargestellt. Die komplexe relative Permittivität $\underline{\varepsilon}_r$ und der Verlustfaktor $\tan \delta$ lassen sich wie folgt beschreiben.

$$\underline{\varepsilon}_r(\omega, T) = \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r = \varepsilon'_r - j\left(\varepsilon''_{r,\text{pol}} + \frac{\kappa_{\text{DC}}}{\varepsilon_0\omega}\right) \quad (2.20)$$

$$\tan \delta = \tan \delta_{\text{pol}} + \tan \delta_{\text{L}} = \frac{\varepsilon''_{r,\text{pol}}}{\varepsilon'_r} + \frac{\kappa_{\text{DC}}}{\omega\varepsilon_0\varepsilon'_r} \quad (2.21)$$

In Gleichung 2.20 ist ε'_r der Realteil der komplexen relativen Permittivität und beschreibt die allgemeine Polarisierbarkeit eines Materials und wird häufig als relative Permittivität ε_r bezeichnet. Bei steigender Frequenz $\omega = 2\pi f$ können die Dipole dem äußeren Feld nicht mehr folgen, und ε_r sinkt. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieser Punkt zu höheren Frequenzen, da die Polymerketten eine höhere thermisch bedingte Beweglichkeit besitzen. Des Weiteren steigt ε'_r zunächst mit steigender Temperatur, da die Dipole beweglicher sind, jedoch sinkt ε'_r bei noch höheren Temperaturen wieder, da die thermische Bewegungsenergie einer gezielten Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld entgegenwirkt. Der Imaginärteil ε''_r beschreibt die Verluste im Material und setzt sich zusammen aus den reinen Polarisationsverlusten $\varepsilon''_{r,\text{pol}}$ (Reibung beim Ausrichten der Dipole, beschrieben durch den Verlustfaktor $\tan \delta_{\text{pol}}$) und den Leitungsverlusten aufgrund der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit κ_{DC} (beschrieben durch den Verlustfaktor $\tan \delta_{\text{L}}$). Mit steigender Temperatur und mit sinkender Frequenz dominiert der Einfluss der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit, was zu einem Anstieg der Verluste im Material führt.

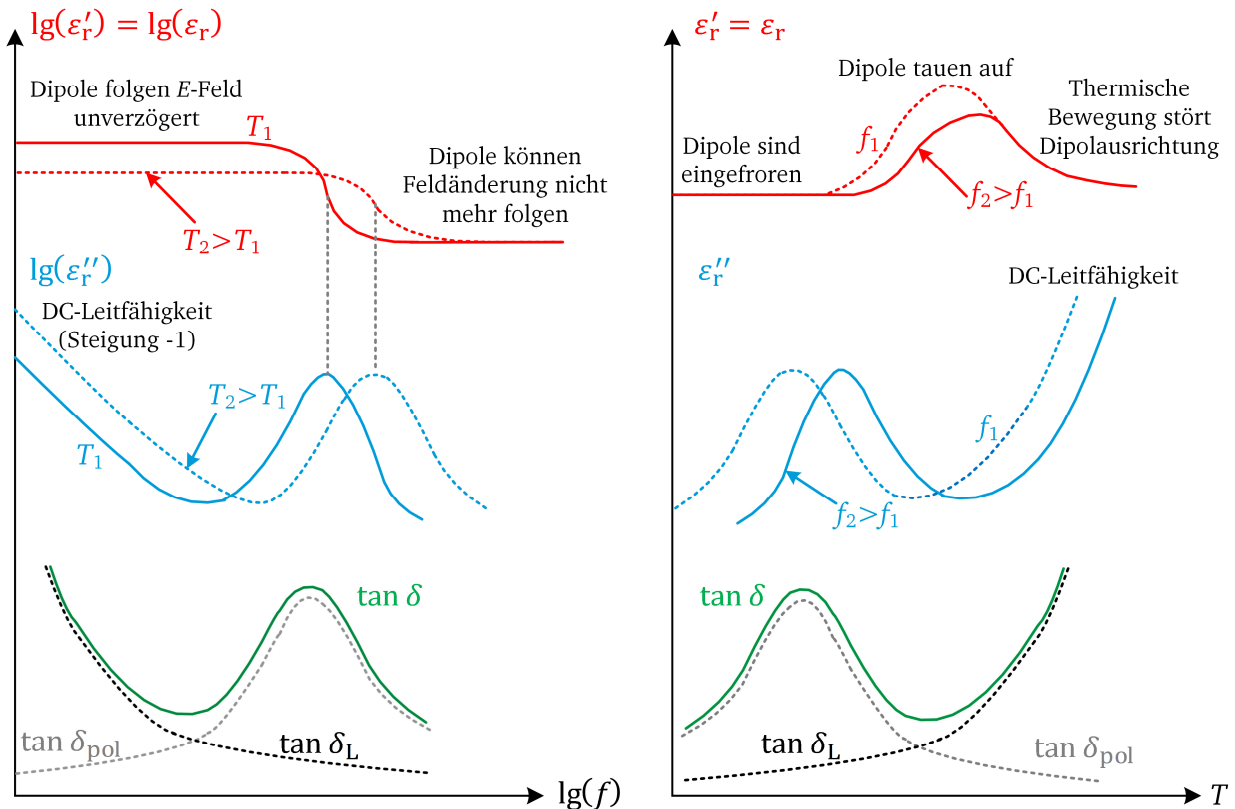


Abbildung 2.31: Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der komplexen relativen Permittivität, nach [Kao2004] und [Küc2017]

Der Einfluss von κ_{DC} dominiert dabei erst bei relativ kleinen Frequenzen bzw. bei hohen Leitfähigkeiten (d. h. $\varepsilon''_{r,pol} \ll \kappa_{DC}/\omega\varepsilon_0$) und lässt sich durch Logarithmieren von Gleichung 2.21 gut beschreiben.

$$\lg(\varepsilon''_r) = \lg\left(\frac{\kappa_{DC}}{\varepsilon_0}\right) - 1 \cdot \lg(\omega) \quad (2.22)$$

Aus Gleichung 2.22 wird ersichtlich, dass eine dominante spezifische Gleichstromleitfähigkeit zu einer Steigung von -1 führt, wenn $\lg(\varepsilon''_r)$ über $\lg(\omega)$ bzw. $\lg(f)$ graphisch aufgetragen wird. Die prinzipiellen Verläufe der zuvor beschriebenen Parameter sind in Abbildung 2.31 zusammengefasst.

2.6.3 Beschreibung von Polarisations- und Depolarisationsvorgängen

Um das Polarisationsverhalten eines Dielektrikums zu beschreiben, ist eine Betrachtung des Stromverlaufs im Zeitbereich hilfreich. Es existieren zahlreiche Modellvorstellungen zur mathematischen Beschreibung von Polarisations- und Depolarisationsströmen, und in der Regel werden diese Modelle genutzt, um den Stromverlauf für längere Zeiten zu extrapolieren. Eine detaillierte Beschreibung dieser Modelle erfolgt z. B. in [Lut2011]. An dieser Stelle soll eine anschauliche Beschreibung der Stromverläufe beim Ein- und Ausschaltvorgang einer Gleichspannung genügen (siehe Abbildung 2.32).

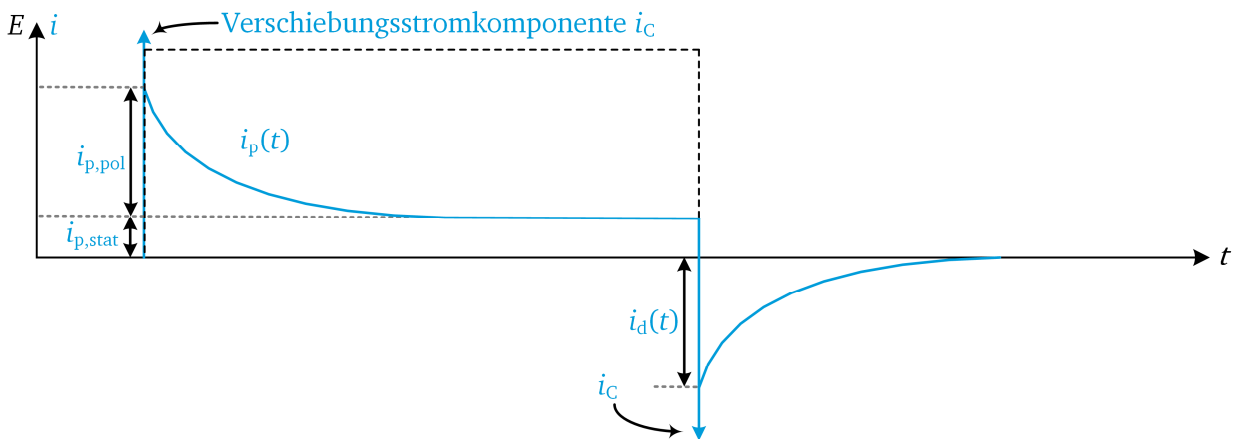


Abbildung 2.32: Allgemeiner Verlauf von Polarisations- und Depolarisationsstrom unter Gleichspannung

Wird eine elektrische Spannung U bzw. ein elektrisches Feld E sprunghaft eingeschaltet, so liegt zunächst eine rein kapazitive Feldverteilung vor, und alle schnellen Polarisationsarten finden statt. Zu Beginn fließt dadurch eine hohe Verschiebungsstromkomponente i_c , welche je nach Polarisationsmechanismus unterschiedlich schnell abnimmt. Während sich die Polarisation weiter aufbaut, ist der typische Polarisationsstrom $i_p(t)$ messbar, welcher so lange sinkt, bis keine weitere Polarisation mehr stattfindet. Rein theoretisch dauert es unendlich lange, bis sich ein stationärer Strom $i_{p,stat}$ einstellt. Beim Ausschalten der Spannung baut sich die zuvor aufgebaute Ladung wieder ab, und es fließt ein Depolarisationsstrom $i_d(t)$. Ein Depolarisationsstrom von Null entspricht dabei einem vollständig depolarisierten Prüfling. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polarisationsströme vorwiegend gemessen, um aus dem vermeintlich stationären Strom die spezifische Gleichstromleitfähigkeit zu bestimmen. Dabei wurde die Messdauer stets so gewählt, dass sich der Polarisationsstrom nur noch geringfügig ändert. Eine genauere Beschreibung des Versuchsaufbaus und des Messverfahrens finden sich in Kapitel 4.2.1.

2.7 Theorie thermisch stimulierter Ströme

2.7.1 Der Elektretzustand

In diesem Kapitel werden die Grundlagen beschrieben, welche für die in Kapitel 5 durchgeführten TSC-Messungen und zur Diskussion der Ergebnisse notwendig sind. Das Prinzip thermisch stimulierter Ströme (engl.: *thermally stimulated currents*, TSC) beruht auf der thermischen Aktivierbarkeit von Polarisations- bzw. Depolarisationsmechanismen. Eine charakteristische Eigenschaft ist dabei der sog. *Elektret*-Zustand, dessen Erläuterung in den nachfolgenden Abschnitt erfolgt. Darüber hinaus wird auf Einflussfaktoren und die Bestimmung ausgewählter Parameter im Zusammenhang mit TSC eingegangen.

Als *Elektret* (in Analogie zum Begriff *Magnet* mit permanenter Ausrichtung der magnetischen Dipole) wird ein Isolierstoff bezeichnet, welcher quasi-permanent¹⁸ ausgerichtete Dipole und/oder gespeicherte Ladungen besitzt und somit ein internes quasi-permanentes elektrisches Feld erzeugt. Dieser Zustand muss im Isolierstoff in der Regel von außen erzwungen werden, bspw. durch Reibung, optische/radioaktive Bestrahlung, Ionen-/Elektronenbeschuss oder thermoelektrisch [Ses1980].

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Elektretzustand *thermoelektrisch* hergestellt, d. h. der Isolierstoff wird mittels eines Gleichfelds E_p bei einer zunächst hohen Temperatur T_p polarisiert. Die so ausgerichteten Dipole und/oder akkumulierten Raumladungen erzeugen in Abhängigkeit der temperaturabhängigen Relaxationszeitkonstante τ eine Polarisation des Materials (vgl. Gleichung 2.23).

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{W_T}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

In Gleichung 2.23 beschreibt W_T die dem Polarisationsprozess zugrundeliegende thermisch bedingte Aktivierungsenergie und τ_0 eine charakteristische Zeitdauer der Polarisationsprozesse [Brä1979]. Es wird ersichtlich, dass die Polarisation bei hohen Temperaturen $T = T_p$ schneller abläuft. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 2.33 schematisch die Zustände während der Polarisation und der finale Elektretzustand dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Deformationspolarisation (siehe Kapitel 2.6) im Elektretzustand nicht enthalten ist. Für die weiteren Überlegungen wird somit angenommen, dass nur Dipol- und Raumladungspolarisationen im erzeugten Elektret vorhanden sind.

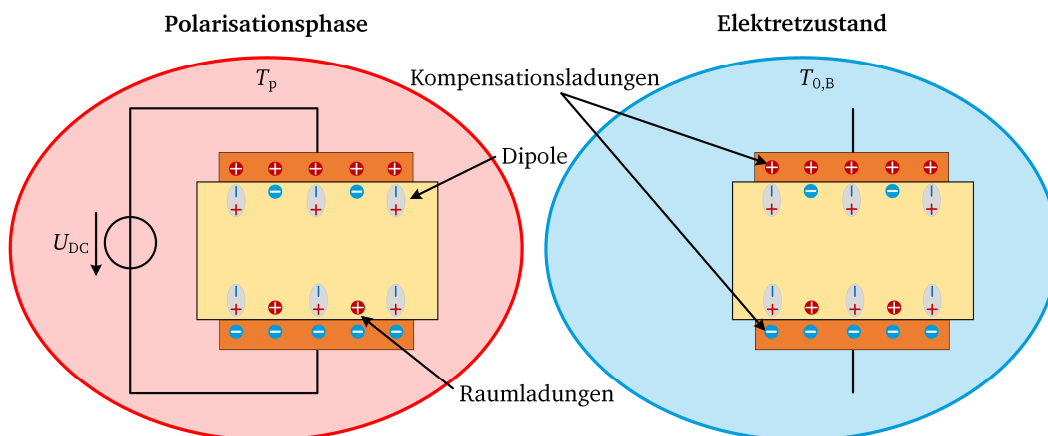


Abbildung 2.33: Schematische Darstellung der Polarisationsphase (links) und des Elektretzustands (rechts), nach [Küc2018*]

¹⁸ Mit quasi-permanent ist gemeint, dass sich die Polarisierung aufgrund der thermischen Relaxationszeit, je nach Anwendung, abbaut.

2.7.2 Allgemeines zum Messverfahren

In diesem Abschnitt wird der allgemeine Ablauf einer TSC-Messung anhand von Abbildung 2.34 beschrieben (siehe Abbildung 5.3 für einen gemessenen Gesamtprüfablauf). Dabei ist neben den Verläufen der Temperatur und der elektrischen Feldstärke ein exemplarischer Verlauf des elektrischen Stroms dargestellt. Je nachdem während welcher Phase die elektrische Polarisation des Prüflings stattfindet, wird zwischen der TSDC- und der TSPC-Methode unterschieden. Unabhängig von beiden Verfahren wird zu Beginn der Prüfling kurzgeschlossen und die Temperatur von T_{0A} (z. B. Raumtemperatur) mit einer Heizrate α_H auf die gewünschte Polarisations Temperatur T_p gebracht. Dabei wird der Prüfling depolarisiert, bereits vorhandene Raumladungen können abfließen und Dipole relaxieren. Dies ist in Abbildung 2.34 mit einem transienten Strom zwischen t_0 und t_1 dargestellt. Zur Untersuchung der rein thermischen Einflüsse kann zwischen t_1 und t_2 die Temperatur T_p ohne elektrisches Feld konstant gehalten werden. Anschließend wird bei der TSDC-Methode zum Zeitpunkt t_2 eine Gleichspannung eingeschaltet und der Prüfling mit dem Gleichfeld $E_{p,TSDC}$ für eine Dauer von t_p ¹⁹ polarisiert. In dieser Zeit findet eine Ausrichtung der Dipole sowie eine potentielle Ladungsträgerinjektion statt. Diese Prozesse führen zu einem typischen Polarisationsstrom, der mit der Zeit exponentiell abklingt. Nach dieser Polarisationsdauer t_p wird der Ladezustand durch Abkühlen auf die Temperatur T_{0B} „eingefroren“, während das elektrische Feld noch anliegt. Wie in Abbildung 2.34 (links) dargestellt, sinkt der Polarisationsstrom während der Abkühlphase schneller ab, da der stationäre Polarisationsstrom von der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit bestimmt wird, welche wiederum exponentiell mit sinkender Temperatur abnimmt.

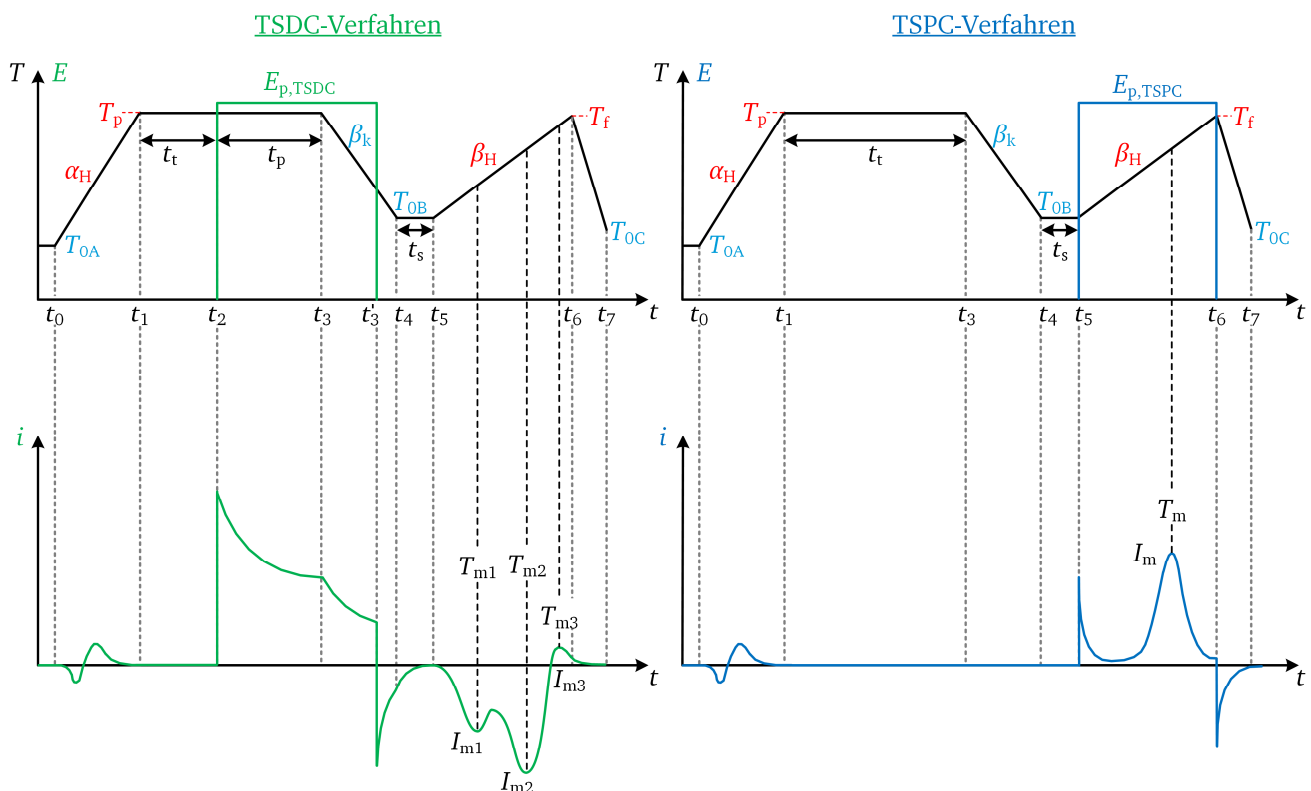


Abbildung 2.34: Allgemeiner Prüfablauf und exemplarische Stromverläufe einer TSDC-Messung (links) und einer TSPC-Messung (rechts), nach [Brä1979], [Küc2018*], [McK1975]

¹⁹ Das Material sollte innerhalb von t_p möglichst vollständig polarisiert sein. (Bei allen untersuchten Materialien nach etwa drei Stunden).

Wird das elektrische Feld entfernt, bevor die Temperatur T_{0B} erreicht ist, dann spricht man von einer sog. *Fensterpolarisation*, und es ist möglich, einzelne Polarisationsprozesse voneinander zu isolieren. In der Regel wird jedoch $t'_3 = t_4$ verwendet, um sämtliche Polarisationsphänomene zu berücksichtigen. Zwischen t_4 und t_5 wird der Prüfling kurzgeschlossen, und es fließt ein isothermer Depolarisationsstrom wie in Abbildung 2.34 (links) zu sehen. Es wird empfohlen, in diesem Zustand so lange zu warten, bis der Depolarisationsstrom auf nahezu Null abgesunken ist, damit parasitäre Oberflächenladungen die später thermisch stimulierten Vorgänge nicht überlagern [Shr1980]. Durch anschließendes lineares Aufheizen mit der Rate β_H auf die Endtemperatur T_f kann die thermische Relaxation des Elektrets als sog. TSDC (*thermally stimulated depolarization current*) gemessen werden. Je nachdem welche Polarisationsarten im Prüfling vorhanden sind, ergeben sich unterschiedliche TSDC-Spektren mit charakteristischen Peaks. Diese TSDC-Peaks werden durch die messbaren Temperaturmaxima $T_{m,i}$ und die dazugehörigen Strommaxima $I_{m,i}$ beschrieben (siehe Abbildung 2.34, links). Zum Zeitpunkt t_6 ist das eigentliche Prüfverfahren beendet, und es findet eine Abkühlung statt, z. B. um anschließend mit einem neuen Prüfling wieder bei t_0 zu beginnen (d. h. $T_{0C} = T_{0A}$).

Bei der TSPC-Methode ist das Temperaturprofil identisch zur TSDC-Methode, jedoch wird der Prüfling zwischen t_1 und t_4 nicht elektrisch polarisiert und es fließt zwischen t_1 bis t_5 kein Strom. Im Gegensatz zur TSDC-Methode wird der Prüfling erst während der linearen Heizphase zwischen t_5 und t_6 mit dem Gleichfeld $E_{p,TSPC}$ elektrisch polarisiert. Beim Einschalten der Gleichspannung zum Zeitpunkt t_5 fließt dabei zunächst ein typischer exponentiell abklingender Polarisationsstrom. In Abhängigkeit der vorhandenen bzw. dominanten Polarisationsarten im Prüfling können elektrothermische Relaxationen als sog. TSPC (*thermally stimulated polarization current*) gemessen werden. Diese TSPC-Peaks werden, wie bei der TSDC-Methode auch, durch die charakteristischen Wertepaare T_m und I_m beschrieben. Bei Erreichen der gewünschten Temperatur T_f zum Zeitpunkt t_6 wird der Prüfling kurzgeschlossen und wieder abgekühlt. Dabei fließt ein wie in Abbildung 2.34 (rechts) dargestellter typischer Depolarisationsstrom.

Sind die Spektren der TSDC- und TSPC-Messungen bis auf das Vorzeichen identisch, so spricht dies für eine reine Dipolpolarisation [McK1975]. Bei unterschiedlichen Stromverläufen ist dies ein Indiz für dominante Raumladungspolarisationen [Brä1979], [Che1997]. Auf die Interpretation der TSDC- und TSPC-Spektren wird anschließend noch etwas näher eingegangen.

Abhängig von der Temperatur und den Materialeigenschaften durchlaufen Polymere verschiedene charakteristische Relaxationsmaxima²⁰ im TSC-Verlauf (siehe Abbildung 2.35). Bei Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g kommt es zu Dipolbewegungen innerhalb der Polymer-Seitengruppen (γ -Relaxation) und zur Bewegung der Seitengruppen selbst (β -Relaxation).

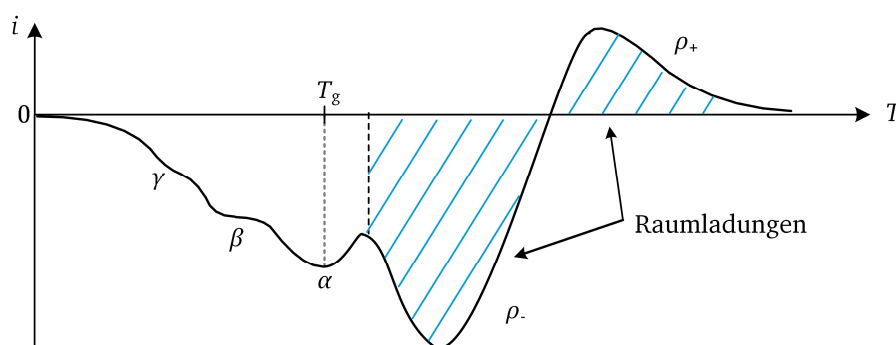


Abbildung 2.35: Beispielhafte Relaxationsphänomene einer TSC-Messung, nach [Küc2018*] und [Kao2004]

²⁰ Als Strommaxima werden im weiteren Verlauf der TSC-Untersuchungen stets die betragsmäßig größten Ströme bezeichnet.

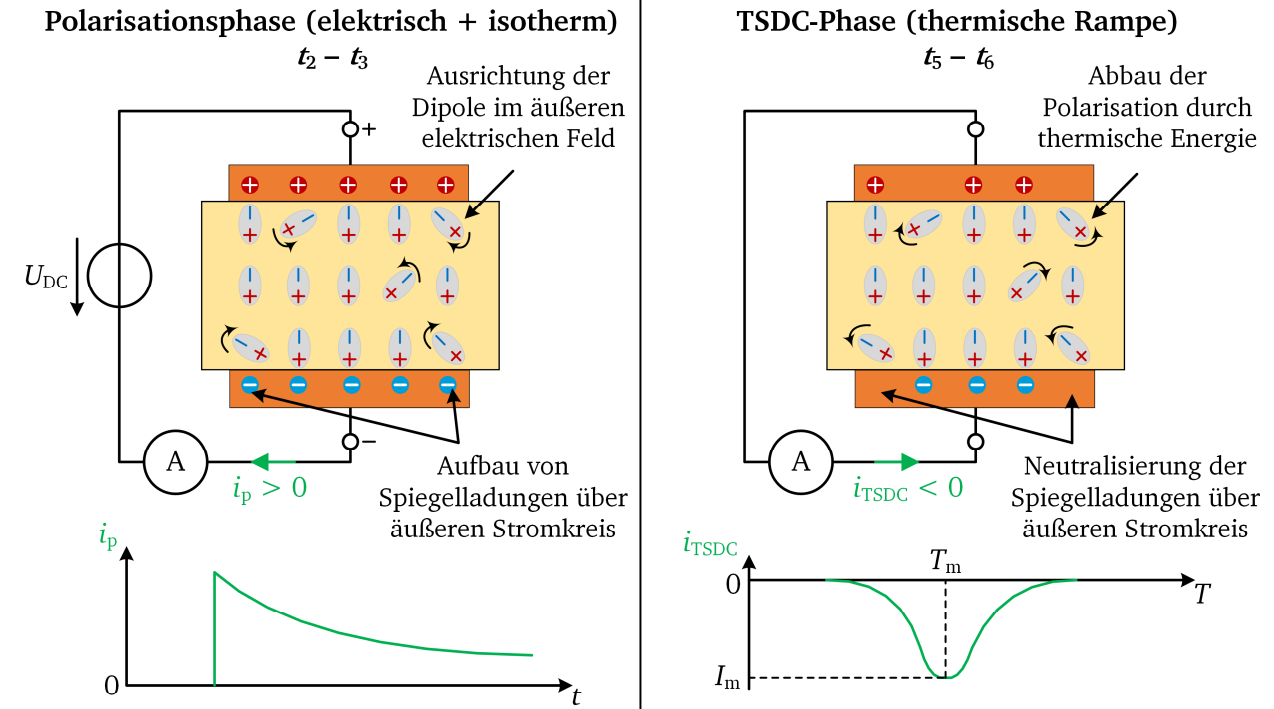
Die α -Relaxation tritt im Bereich der Glasübergangstemperatur durch Brownsche Molekularbewegung der Polymer-Hauptketten auf. Zusätzlich sind oberhalb von T_g Raumladungsphänomene durch ρ -Relaxationen erkennbar, deren Polarität abhängig von der Ladungsverteilung ist [Kao2004].

Es ist zu beachten, dass nicht sämtliche Relaxationsprozesse zum äußeren messbaren Stromfluss beitragen. Durch internen Ladungsausgleich im Material (ohmsche Leitung), Rekombination interner Ladungen mit ihren Spiegelladungen am Elektrodenkontakt oder durch Diffusion abwandernder Raumladungen beschreibt der gemessene Depolarisationsstrom im Falle einer Raumladungspolarisation nur einen Teil der zuvor im Material erzeugten Polarisierung [Brä1979], [Ryt2019]. Bevor in Kapitel 2.7.3 die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten mathematischen Gleichungen beschrieben werden, werden an dieser Stelle zunächst rein qualitative Zusammenhänge zwischen den Polarisationsmechanismen und den dazugehörigen TSDC- und TSPC-Spektren beschrieben. Wie bereits in Kapitel 2.7.1 ausgeführt, können mit der TSC-Methode im Allgemeinen aufgrund der thermischen Zeitkonstanten keine schnellen Polarisationsarten erfasst werden. Diese Methode wird deswegen ausschließlich zur Untersuchung von langsamen Dipol- und Raumladungspolarisation angewendet. Um nun zwischen diesen beiden Polarisationsarten unterscheiden zu können, ist in Abbildung 2.36 zunächst eine reine Dipolpolarisation dargestellt. In den beiden oberen Abbildungen ist dabei die Polarisationsphase ($t_2 - t_3$) und die TSDC-Phase ($t_5 - t_6$) mit den dazugehörigen Stromverläufen zu sehen. Wird an den Prüfling eine Gleichspannung angelegt, so richten sich die Dipole entsprechend den elektrischen Feldlinien aus und es bilden sich Spiegelladungen entgegengesetzter Polarität auf den Elektroden aus. Dieser Ladungsaufbau ist über den äußeren Stromkreis messbar und führt zu dem in grün dargestellten Polarisationsstrom. Da mit der Zeit immer weniger Dipole ausgerichtet werden führt dies zu dem dargestellten Absinken des Polarisationsstroms. Während der TSDC-Phase wird die zuvor „eingefrorene“ Polarisierung durch das lineare Aufheizen des nun kurzgeschlossenen Prüflings wieder abgebaut. Dabei wird auf Grund der thermischen Bewegung eine Wiederherstellung der Unordnung der Dipolorientierungen angestrebt, wobei die Dipole sich wieder beliebig ausrichten und die Spiegelladungen über den äußeren Stromkreis neutralisiert werden. Bei genauerer Betrachtung der Bewegungsrichtung der Ladungen wird deutlich, dass dies zu einem negativen Stromverlauf bzw. zu einer im Vergleich zum Polarisationsstrom entgegengesetzten Stromflussrichtung führt. Im Falle einer einzelnen dominanten Dipolpolarisation wird damit bei der Temperatur T_m ein einzelner Strompeak I_m im TSDC-Spektrum sichtbar. Im Gegensatz zur TSDC-Methode wird bei der TSPC-Methode, wie bereits beschrieben, der Prüfling zwischen t_2 und t_4 nicht elektrisch polarisiert. Das bedeutet, dass die nicht ausgerichteten Dipole beim Abkühlen „eingefroren“ werden wobei im äußeren Kreis kein Strom fließt (siehe Abbildung 2.36, unten). Wird der Prüfling nun zwischen t_5 und t_6 linear aufgeheizt, so nimmt die Beweglichkeit der einzelnen Dipole im Prüfling zu. Durch das Anlegen einer Gleichspannung richten sich die Dipole im elektrischen Feld aus. Dies führt dazu, dass sich auf den Elektroden jeweils Spiegelladungen mit entgegengesetzter Polarität ansammeln. Der Aufbau dieser Spiegelladungen ist schließlich als Strom messbar. Aufgrund der Bewegungsrichtung der Spiegelladungen fließt während der TSPC-Phase im Gegensatz zur TSDC-Phase ein positiver Strom. Im Falle einer einzelnen dominanten Dipolpolarisation wird damit bei der Temperatur T_m ein einzelner Strompeak I_m im TSPC-Spektrum sichtbar.

Mithilfe der schematischen Darstellungen in Abbildung 2.36 und der dazugehörigen Beschreibung können demnach folgende Aussagen getroffen werden: Im Falle einer reinen Dipolpolarisation sind die gemessenen TSDC- und TSPC-Spektren bis auf das Vorzeichen identisch [McK1975]. Die Effizienz der TSC-Methode bei einer reinen Dipolpolarisation liegt bei 100 %. Dies bedeutet, dass der gemessene De-

polarisationsstrom die gesamte zuvor gespeicherte Ladungsmenge umfasst und somit alle Polarisationvorgänge in den TSC-Spektren enthalten sind. Die Polarität des gemessenen Depolarisationsstroms ist dabei stets entgegengesetzt zur Polarität des Polarisationsstroms. Darüber hinaus beeinflusst die Höhe der Polarisationfeldstärken $E_{p,TSDC}$ bzw. $E_{p,TSPC}$ lediglich das Strommaximum I_m , jedoch nicht die Maximumtemperatur T_m , da sich zwar die Menge der ausgerichteten Dipole, jedoch nicht die Ausrichtungsgeschwindigkeit ändert. Letztere wird maßgeblich von der Heizrate β_H beeinflusst und nicht von der Polarisationfeldstärke [Brä1979], [Liu2008].

TSDC-Verfahren



TSPC-Verfahren

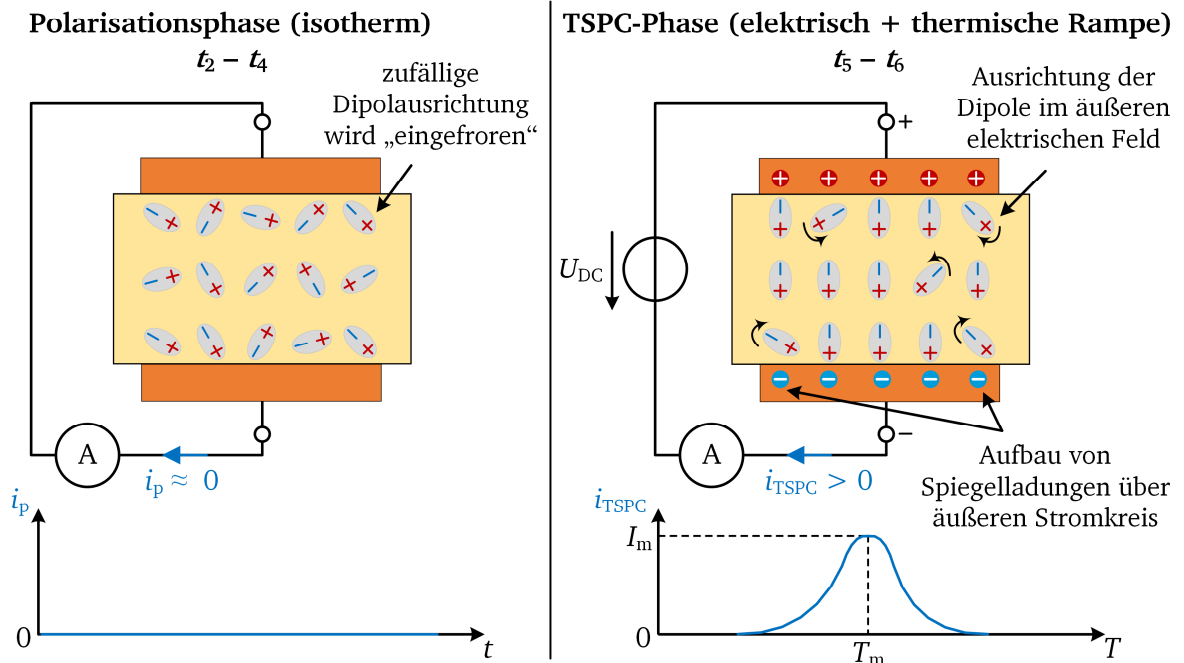


Abbildung 2.36: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Stromverläufe bei der TSDC- und TSPC-Methode im Fall von dominanter Dipolpolarisation

Im Gegensatz zur reinen Dipolpolarisation ist die Raumladungspolarisation sehr viel komplexer und von vielen Parametern abhängig. Aus diesem Grund werden nachfolgend in Abbildung 2.37 und Abbildung 2.38 die wichtigsten Formen der Raumladungspolarisation exemplarisch beschrieben. Der Einfachheit halber liegt der Fokus dabei auf der TSDC-Methode, da im Rahmen dieser Arbeit der Großteil der Untersuchungen nach dieser Methode durchgeführt wurde.

Nach [Brä1979] wird generell zwischen Polarisationsmechanismen mit *intrinsischem* oder *extrinsischem* Ursprung unterschieden. Während es sich bei einer intrinsischen Polarisation um die Ausrichtung von Dipolen bzw. internen Ladungsträgern handelt, beruht die extrinsische Polarisation auf injizierten externen Ladungen. Darüber hinaus liegt die Effizienz bei einer reinen Dipolpolarisation bei 100 %, d. h. die Ladungsmenge des Depolarisationsstroms ist betragsmäßig gleich groß wie die des Polarisationsstroms. Im Gegensatz dazu ist die Effizienz bei einer Raumladungspolarisation stark von der Ladungsdichtevertelung im Prüfling abhängig. Im Falle einer intrinsischen Raumladungspolarisation kommt es während der Polarisationsphase ($t_2 - t_3$) zur Ansammlung von Ladungen mit entgegengesetzter Polarität (sog. *Heterocharges*) vor den Elektroden (verteilt um die mittlere Eindringtiefe x_0). Dabei ist die Polarität des Depolarisationsstroms abhängig von der mittleren Eindringtiefe bzw. ob elektrodennahe oder elektrodenerne Heterocharges vorliegen (siehe Abbildung 2.37).

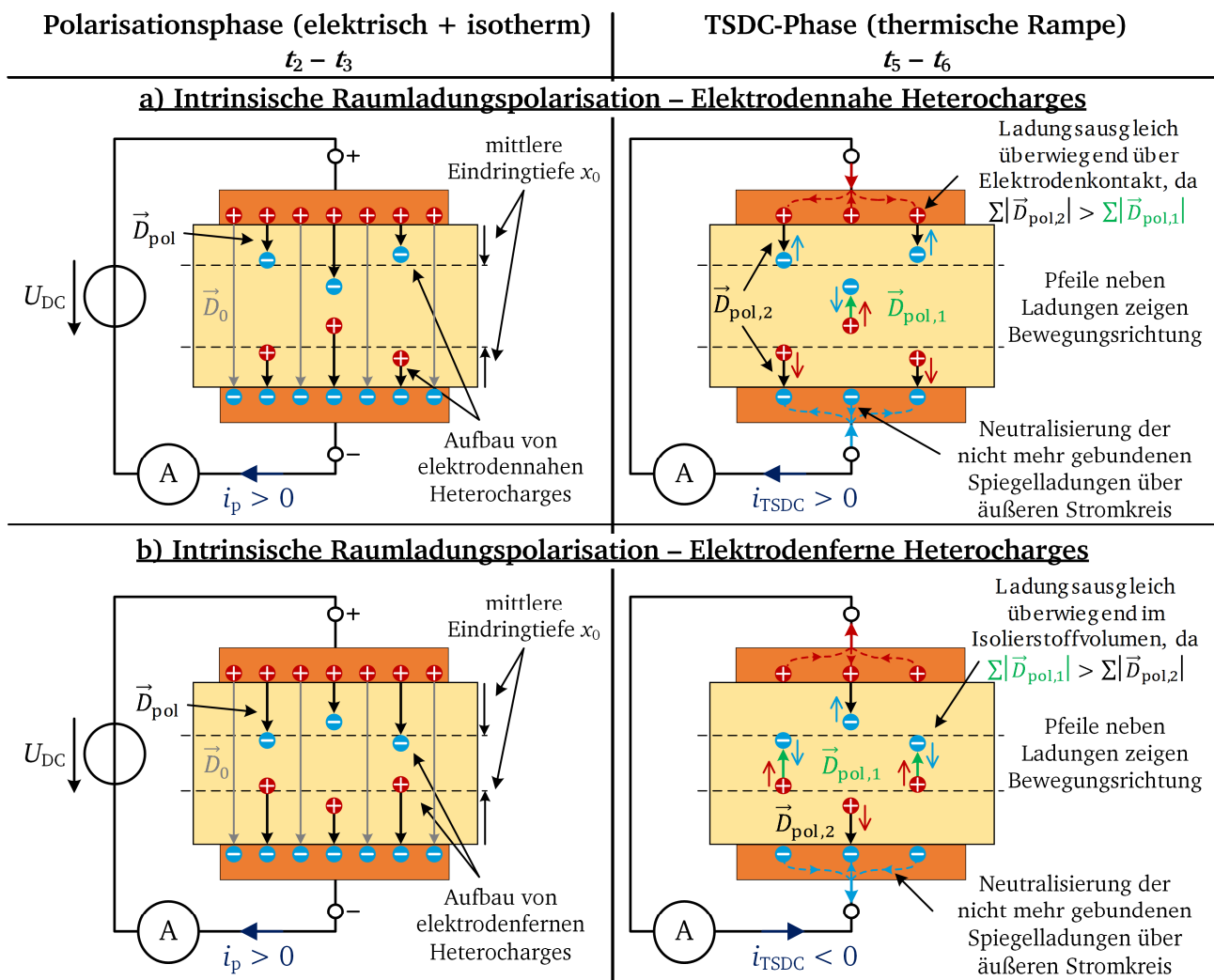


Abbildung 2.37: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Stromflussrichtung bei der TSDC-Methode im Fall von Heterocharges; die schwarzen und grünen Pfeile zwischen zwei Ladungsträger beschreiben die jeweils dominanten Verschiebungsdichtelinien; die blauen und roten Pfeile jeweils die Bewegungsrichtung von negativen und positiven Ladungsträgern

Zusätzlich zur Verschiebungsdichte \vec{D}_0 , welche der Verschiebungsdichte im Vakuum entspricht, bildet sich während der Polarisationsphase die elektrische Verschiebungsdichte \vec{D}_{pol} aus, mit zugehörigen Verschiebungsdichtelinien zwischen den Ladungen auf der Elektrode und den gegenpolaren Raumladungen im Isolierstoff. Für die Darstellung in Abbildung 2.37, ebenso wie in Abbildung 2.38, werden für positive und negative Ladungsträger gleiche Beweglichkeit und gleiche Dichteverteilung angenommen, woraus vereinfachte symmetrische Verhältnisse resultieren. Aus den Darstellungen in Abbildung 2.37 wird deutlich, dass Heterocharges zu einer Feldabsenkung im Isolierstoffvolumen und zu einer Feldanhebung im Bereich der Elektroden führen. Während der TSDC-Phase ($t_5 - t_6$) bestimmen allein die Raumladungen das elektrische Feld im Isolierstoff. Die jeweils dominanten Verschiebungsdichtelinien verlaufen dabei zwischen gegenpolaren Raumladungen ($\vec{D}_{\text{pol},1}$) und zwischen Raumladungen und entsprechenden Spiegelladungen auf den Elektroden ($\vec{D}_{\text{pol},2}$). Für geringe Eindringtiefen (elektrodennahe Raumladungen) überwiegt der Verschiebungsfluss in Richtung von $\vec{D}_{\text{pol},2}$, d. h. $\sum |\vec{D}_{\text{pol},2}| > \sum |\vec{D}_{\text{pol},1}|$, für größere Eindringtiefen (elektrodenferne Raumladungen) überwiegt der Verschiebungsfluss in Richtung von $\vec{D}_{\text{pol},1}$, d. h. $\sum |\vec{D}_{\text{pol},1}| > \sum |\vec{D}_{\text{pol},2}|$. Es sei angemerkt, dass sich in der Praxis in der Regel komplexere keilförmige Ladungsdichteverteilungen in einem Isolierstoff ausbilden und die positiven und negativen Ladungsdichteverteilungen nicht symmetrisch sind. Zur qualitativen Beschreibung des Effekts genügt es jedoch, lediglich Ladungen verstreut um den Ladungsschwerpunkt im Abstand x_0 zur Elektrode zu betrachten. Dies gilt auch für die in Abbildung 2.38 dargestellten Fälle der extrinsischen Raumladungspolarisation.

Gemäß Abbildung 2.37 a) gilt im Fall von elektrodennahen Heterocharges $\sum |\vec{D}_{\text{pol},2}| > \sum |\vec{D}_{\text{pol},1}|$, was zu einer Ladungsträgerbewegung (angedeutet durch die jeweiligen Pfeile neben den Ladungen) überwiegend zu den jeweils nähergelegenen Elektroden führt. Es sei angemerkt, dass Ladungen, die sich unmittelbar vor bzw. an der Elektrode im Isolierstoff befinden, mit ihren Spiegelladungen neutralisiert werden. Dies führt zu keinem äußeren messbaren Stromfluss, da in diesem Fall keine Ladungsträgerbewegung stattfindet. Wie in Abbildung 2.37 a) dargestellt, führen elektrodennahe Heterocharges schließlich zu einem positiven Depolarisationsstrom i_{TSDC} , d. h. zu einem Stromfluss in die gleiche Richtung wie der Polarisationsstrom i_p . Im Fall von elektrodenfernen Heterocharges wiederum gilt die Beziehung $\sum |\vec{D}_{\text{pol},2}| < \sum |\vec{D}_{\text{pol},1}|$, was schließlich zu einem Ladungsausgleich überwiegend im Isolierstoffvolumen und der entsprechend angedeuteten Ladungsträgerbewegung führt. Die dann nicht mehr gebundenen Spiegelladungen werden direkt über den äußeren Stromkreis neutralisiert. Wie in Abbildung 2.37 b) dargestellt führen elektrodenferne Heterocharges zu einem negativen Depolarisationsstrom i_{TSDC} , d. h. zu einem Stromfluss in entgegengesetzter Richtung wie der Polarisationsstrom i_p .

Bei einer Raumladungspolarisation aufgrund von injizierten Ladungen kommt es zu einer Ansammlung von Ladungen vor den entsprechenden Elektroden gleicher Polarität (sog. *Homocharges*). Wie in Abbildung 2.38 dargestellt, bildet sich während der Polarisationsphase neben der Verschiebungsdichte im Vakuum \vec{D}_0 die elektrische Verschiebungsdichte \vec{D}_{pol} aus, mit zugehörigen Verschiebungsdichtelinien zwischen den jeweils gegenpolaren Ladungen im Isolierstoff. Es wird deutlich, dass Homocharges zu einer Feldanhebung im Isolierstoffvolumen und zu einer Feldabsenkung im Bereich der Elektroden führen (siehe Abbildung 2.38). Dabei spielt, wie auch im Fall der zuvor beschriebenen Heterocharges, die mittlere Eindringtiefe bzw. die Ladungsdichteverteilung eine signifikante Rolle und beeinflusst maßgeblich die Richtung des messbaren Stroms i_{TSDC} . In Abbildung 2.38 sind in vereinfachter Form eine a) elektrodennahe und b) elektrodenferne Raumladungspolarisation in Form von Homocharges dargestellt. Abbildung 2.38 a) zeigt den Fall von elektrodennahen Homocharges mit $\sum |\vec{D}_{\text{pol},2}| > \sum |\vec{D}_{\text{pol},1}|$, was zu

einer Ladungsträgerbewegung (angedeutet durch die jeweiligen Pfeile neben den Ladungen) überwiegend zu den jeweils nähergelegenen Elektroden führt. Dabei führen elektrodennahe Homocharges zu einem negativen Depolarisationsstrom i_{TSDC} , d. h. zu einem Stromfluss in entgegengesetzter Richtung wie der Polarisationsstrom i_p . Im Fall von elektrodernen Homocharges wiederum gilt die Beziehung $\Sigma|\vec{D}_{\text{pol},2}| < \Sigma|\vec{D}_{\text{pol},1}|$, was schließlich zu einem Ladungsausgleich überwiegend im Isolierstoffvolumen und der entsprechend angedeuteten Ladungsträgerbewegung führt. Die dann nicht mehr gebundenen Spiegelladungen auf den Elektroden werden direkt über den äußeren Stromkreis neutralisiert. Wie in Abbildung 2.38 b) dargestellt, führen elektrodernen Homocharges zu einem positiven Depolarisationsstrom i_{TSDC} , d. h. zu einem Stromfluss in die gleiche Richtung wie der Polarisationsstrom i_p . In der Literatur wird der Fall, wenn i_{TSDC} in die gleiche Richtung wie i_p fließt, auch als sog. *anomalous current* bezeichnet [Ryt2019], [Gup2011]. Es besteht durchaus die Möglichkeit, dass es aufgrund von injizierten Ladungen auch zur Ansammlung von Heterocharges kommt. Dabei wandern die zuvor injizierten Homocharges während der Polarisationsphase bis zur gegenüberliegenden Elektrode und werden dort zu Heterocharges. Dies setzt jedoch voraus, dass die elektrische Leitfähigkeit bzw. die Ladungsträgermobilität groß genug ist und keine tiefen Haftstellen im Material dominieren [Ryt2019].

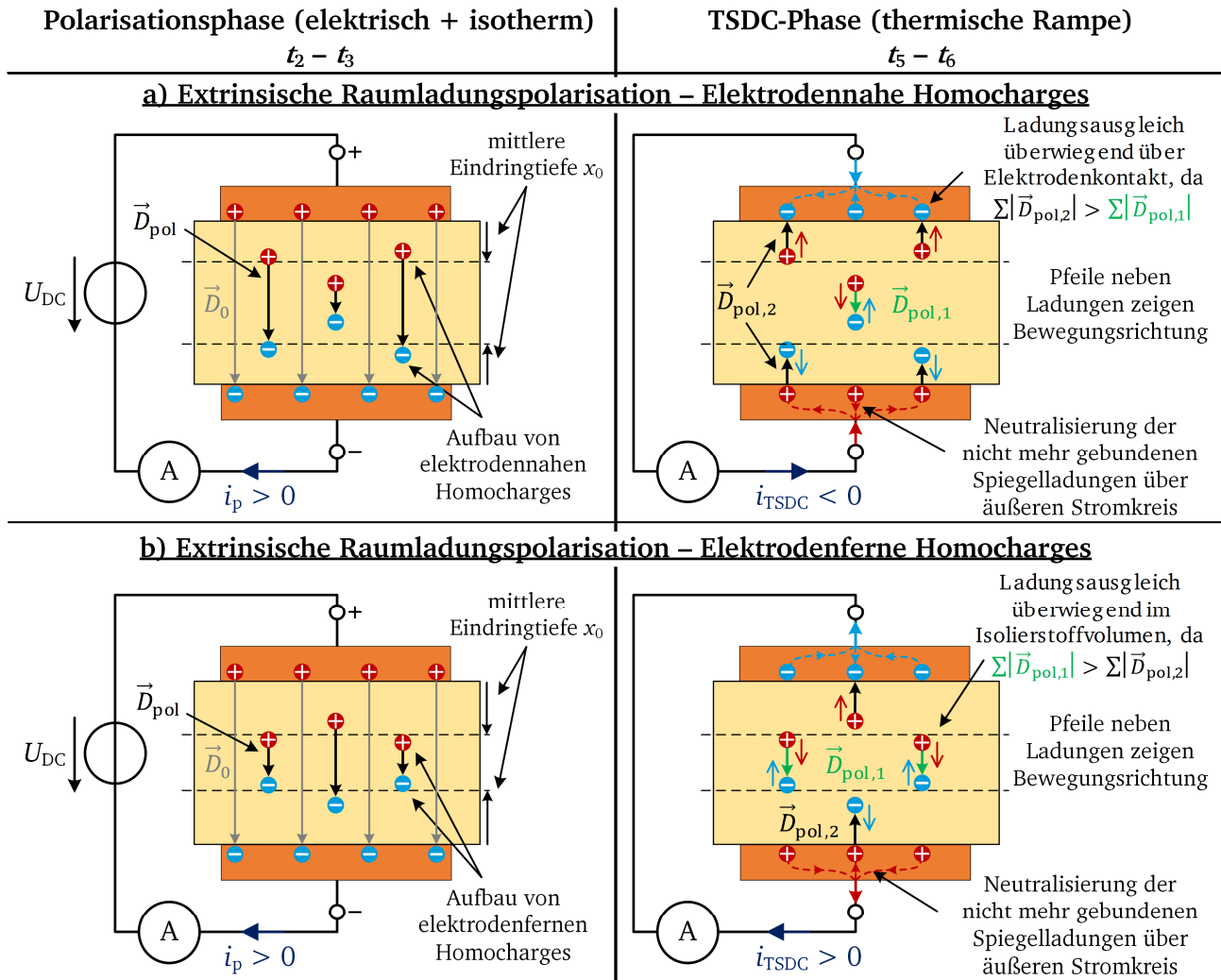


Abbildung 2.38: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Stromflussrichtung bei der TSDC-Methode im Fall von Homocharges; die schwarzen und grünen Pfeile zwischen zwei Ladungsträger beschreiben die jeweils dominanten Verschiebungsdichtelinien; die blauen und roten Pfeile jeweils die Bewegungsrichtung von negativen und positiven Ladungsträgern

Mithilfe der schematischen Darstellungen in Abbildung 2.37 und Abbildung 2.38, sowie der dazugehörigen Beschreibungen, können folgende Aussagen getroffen werden: Im Falle einer reinen Raumladungspolarisation in Form von Heterocharges oder Homocharges, ist für die Polarität des messbaren Depolarisationsstroms i_{TSDC} die Ladungsdichteverteilung im Isolierstoffvolumen maßgebend. Dabei tragen Ladungen, die sich unmittelbar vor bzw. an den Elektroden befinden, nicht zum äußeren Stromfluss bei, da sich diese mit ihren Spiegelladungen auf den Elektroden neutralisieren. Im Falle einer reinen extrinsischen Raumladungspolarisation in Form von Homocharges ist die Polarität des messbaren Depolarisationsstroms stark von der Eindringtiefe x_0 der injizierten Ladungen abhängig. Bei einer geringen Eindringtiefe fließt der Depolarisationsstrom i_{TSDC} in entgegengesetzter Richtung wie der Polarisationsstrom i_p (siehe Abbildung 2.38 a)). Bei einer größeren Eindringtiefe wiederum überwiegt der interne Ladungsausgleich im Isolierstoffvolumen, was zu einem Depolarisationsstrom i_{TSDC} gleicher Polarität wie der des Polarisationsstroms i_p führt (siehe Abbildung 2.38 b)). Im Falle einer reinen intrinsischen Raumladungspolarisation hingegen besteht zwischen der Polarität des Depolarisationsstroms i_{TSDC} und der Position der Heterocharges ein genau entgegengesetzter Zusammenhang. Während elektrodennahe Heterocharges zu einem Depolarisationsstrom mit gleicher Polarität wie der Polarisationsstrom führen, ergibt sich bei elektrodernen Heterocharges ein Depolarisationsstrom entgegengesetzter Polarität (siehe Abbildung 2.37 a) und b)). Bei allen beschriebenen Raumladungspolarisationen wird zudem deutlich, dass die Ladungsdichteverteilung nicht nur einen erheblichen Einfluss auf die Polarität des gemessenen Depolarisationsstroms hat, sondern auch die Effizienz der TSDC-Analyse stark beeinflusst. Wie bereits zuvor erläutert, tragen nicht alle zuvor angesammelten Ladungen während der Depolarisationsphase zum äußeren Stromfluss bei und die teilweise gegenläufige Bewegung von Ladungsträgern gleicher Polarität führt zu einem messbaren Depolarisationsstrom, der kleiner ist als die Summe der Beträge der Teilströme. Dadurch umfasst der Depolarisationsstrom auch nicht die gesamte zuvor gespeicherte Ladungsmenge. Im Vergleich zur Dipolpolarisation werden der Ladungsabbau bzw. die Bewegung der Ladungsträger und damit der messbare Strom durch ihr eigenes internes Raumladungsfeld getrieben bis dieses schließlich verschwindet.

Die verschiedenen Einflüsse im Fall einer Raumladungspolarisation zeigen sehr deutlich, dass es sehr schwierig ist, eine exakte Aussage über die genaue Ladungsverteilung anhand von gemessenen thermisch stimulierten Strömen zu treffen. Aus diesem Grund existieren in der Literatur zur Beschreibung von TSDC-Spektren aufgrund von Raumladungspolarisationen auch viele verschiedene mathematische Modelle [Kao2004], [Brä1979]. Bevor die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Modelle in Kapitel 2.7.3 beschrieben werden, sollen zunächst einfache praktische Methoden zur Interpretation von TSDC-Spektren aufgezeigt werden.

Neben der mathematischen Modellierung der gemessenen TSDC-Spektren ist es üblich, das Verhalten der Strom- und Temperaturmaxima I_m bzw. T_m in Abhängigkeit verschiedener Parameter zu untersuchen. Dies liefert in der Regel bereits vorab einige qualitative Hinweise zu relevanten Polarisations- und Ladungstransportmechanismen im Prüfling. Wie bereits zuvor beschrieben, beeinflusst die elektrische Polarisationsfeldstärke $E_{p,\text{TSDC}}$ bei einer reinen Dipolpolarisation lediglich das Strommaximum I_m , jedoch nicht die Maximumtemperatur T_m . Ein sich mit $E_{p,\text{TSDC}}$ veränderndes T_m ist deswegen ein deutlicher Hinweis auf eine vorhandene Raumladungspolarisation [Liu2008]. Das Verhalten der Strom- und Temperaturmaxima I_m bzw. T_m in Abhängigkeit der elektrischen Polarisationsfeldstärke $E_{p,\text{TSDC}}$, kann darüber hinaus Hinweise über die Ladungstransportmechanismen im Material geben. Liegt zum Beispiel der in Kapitel 2.4.3 beschriebene *Schottky-Effekt* vor, dann werden im Falle höherer Polarisationsfeldstärken

mehr Ladungen in das Material injiziert. Ist dies der Fall, so wird angenommen, dass der Stromscheitelwert mit steigender Polarisationsfeldstärke ebenfalls steigt. Diese Annahme wird wie folgt begründet: Aufgrund der höheren Feldstärke $E_{p,TSDC}$ findet ein Absinken der Potentialbarriere am Metall-Polymer-Übergang statt (siehe Abbildung 2.23, links). Dies führt zu einer erhöhten Ladungsträgerinjektion während der Polarisationsphase, wobei injizierte Ladungen in Haftstellen gefangen werden. Während der Depolarisationsphase wird das Material linear aufgeheizt und die zuvor gefangenen Ladungen aus ihren Haftstellen befreit. Aufgrund der größeren Ladungsmenge bei höheren Feldstärken $E_{p,TSDC}$ ist somit auch mit einem Anstieg des Stromscheitelwerts I_m im TSDC-Verlauf zu rechnen. In [Shr1980] wird ein linearer Anstieg von I_m mit $\sqrt{E_{p,TSDC}}$ ebenfalls mit dem Schottky-Effekt begründet.

Findet der Ladungstransport innerhalb des Materials nach dem *Poole-Frenkel-Mechanismus* statt, so führt die Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ auch innerhalb des Materials im Bereich der Haftstellen zu einer Absenkung der Potentialbarrieren (siehe Abbildung 2.23, rechts). Die dadurch begünstigte Haftstellenleitung führt somit zu einer Ladungsansammlung, welche weiter in das Material hineinreicht. Es wird angenommen, dass dadurch die Gesamtladungsmenge im Prüfling steigt, welche schließlich in der gleichen Zeit, aufgrund der identischen Heizrate β_H in allen durchgeführten Messungen, während der TSDC-Phase ausgeheizt wird. Unter dieser Annahme ergibt sich nun, dass sich der Stromscheitelwert I_m bei steigender Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ zu kleineren Temperaturwerten T_m hin verschiebt. In [Liu2008] wird in diesem Kontext eine nahezu linear mit $\sqrt{E_{p,TSDC}}$ fallende $T_m(\sqrt{E_{p,TSDC}})$ – Charakteristik als Hinweis auf eine dominante Haftstellenleitung (*hopping*) nach dem Poole-Frenkel-Mechanismus angesehen.

Es sei angemerkt, dass die hier beschriebenen Zusammenhänge der Parameter I_m und T_m in Abhängigkeit von der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ lediglich auf eine vorhandene Schottky-Injektion am Metall-Polymer-Übergang bzw. auf den Poole-Frenkel-Mechanismus im Bereich der Haftstellen im Material hinweisen, diese jedoch nicht quantitativ bestätigen können.

2.7.3 Mathematische Beschreibung relevanter Phänomene

Wie bereits in Kapitel 2.7.2 beschrieben wurde, können thermisch stimulierte Ströme auf reine Dipolpolarisation oder auf reine Raumladungspolarisation beruhen bzw. auch auf eine Kombination beider Polarisationsmechanismen. Mit einer reinen Dipolpolarisation (auch Orientierungspolarisation) ist im Allgemeinen jedoch erst im Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g eines Materials zu rechnen. Im Fall des untersuchten Silikonelastomers liegt T_g jedoch bei etwa -127°C [Ber2005], was weit unterhalb des hier betrachteten Temperaturbereichs von $30\dots115^\circ\text{C}$ liegt (siehe Abbildung 2.35). Aus diesem Grund, aber auch mit den Erkenntnissen aus ersten Messungen bei verschiedenen Polarisationsfeldstärken (siehe Ergebnisse in Kapitel 5.3), geht hervor, dass es sich im Fall des hier untersuchten Silikonelastomers ausschließlich um eine reine Raumladungspolarisation handeln kann, da die schnellen Vorgänge einer Dipolpolarisation im untersuchten Temperaturbereich im TSC-Spektrum nicht sichtbar sind. Daher beschränkt sich der folgende Abschnitt zur mathematischen Beschreibung von TSC-Spektren ausschließlich auf Literaturstellen und entsprechende Modelle, welche im Fall von Raumladungspolarisation Anwendung finden.

Zur Beschreibung von TSC-Spektren existieren eine Vielzahl von mathematischen Modellen der einzelnen Phänomene. Eine ausführliche Beschreibung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, und aus diesem Grund werden nachfolgend lediglich die später untersuchten Phänomene kurz dargestellt. Einen sehr guten Überblick über alle bekannten Phänomene und für eine mathematische Beschreibung sei auf [Brä1979] und [Kao2004] verwiesen.

Im Falle einer dominanten Raumladungspolarisation, kann für den TSDC-Verlauf bei einem linearen Temperaturanstieg folgende Gleichung aus der Literatur verwendet werden [Liu2008], [Ryt2019]:

$$J_d(T) = \frac{den_t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right) \cdot \exp\left\{-\frac{1}{\beta_H \tau_0} \int_{T_{0B}}^T \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T'}\right) dT'\right\} \quad (2.24)$$

Wobei J_d die Stromdichte, e die Elementarladung, d die Prüflingsdicke, τ_0 die charakteristische Zeitdauer, n_t die aus den Haftstellen befreite Ladungsträgerdichte und W_H die Haftstellentiefe beschreibt. Es sei angemerkt, dass bei Verwendung von Gleichung 2.24 die vereinfachte Annahme von nur einer diskreten bzw. dominanten Haftstellentiefe im Material ausgegangen wird. In der Realität liegen in einem Polymer jedoch verschiedene Haftstellentiefen vor, sodass der hier beschriebene Parameter W_H als *mittlere* Haftstellentiefe angesehen werden kann. Des Weiteren wird von einer im Material homogen verteilten Ladungsdichte ausgegangen, die jedoch nur für eine reine Dipolpolarisation gültig ist und nicht für Raumladungspolarisation im Allgemeinen (siehe Abbildung 2.37). Daher beschreibt der Parameter n_t lediglich eine fiktive mittlere aus Haftstellen befreite Ladungsträgerdichte. Darüber hinaus wurde Gleichung 2.24 in ihrer ursprünglichen Form zur Beschreibung von Thermolumineszenzströmen hergeleitet. Dies hat zur Folge, dass die ursprünglichen Parameter in der Gleichung für den hier angewendeten Fall angepasst bzw. erweitert werden mussten. Zum einen beschreibt der Parameter τ_0 im konkreten Fall eine charakteristische Zeitdauer des Polarisationsverhaltens bzw. das Befreien (*detrapping*) der zuvor in den Haftstellen gefangenen Ladungsträger während der Depolarisationsphase. Darüber hinaus wurde die ursprüngliche Gleichung um die Prüflingsdicke d erweitert, da die Prüflingsdicke aufgrund der in Abbildung 2.37 beschriebenen Phänomene durchaus eine wichtige Rolle für die Höhe der elektrischen Verschiebungsdichten während der TSDC-Phase spielt und damit einen direkten Einfluss auf den sich ergebenden elektrischen Strom hat. Aufgrund der nachträglichen Anpassungen von Gleichung 2.24 sind die damit bestimmten Parameterwerte als rein qualitativ anzusehen und werden nur zu Vergleichszwecken innerhalb der hier durchgeführten Messreihen herangezogen.

Zusätzlich zu den in Gleichung 2.24 beschriebenen Parametern lassen sich anhand von TSC-Messungen eine Vielzahl an weiteren charakteristischen Parametern bestimmen. Die für diese Arbeit interessanten Parameter werden nachfolgend beschrieben.

Haftstellentiefe W_H

Für Temperaturen weit unterhalb der Temperatur T_m , bei der das Strommaximum I_m auftritt, können die Terme nach dem ersten Exponentialterm vernachlässigt werden, und durch Anwendung des natürlichen Logarithmus und anschließendes Differenzieren nach $1/T$ kann aus Gleichung 2.24 die Haftstellentiefe W_H graphisch anhand der Steigung ermittelt werden (siehe Gleichung 2.25). Dieses Verfahren wird als *initial rise* – Methode bezeichnet und im späteren Verlauf der Arbeit zur Bestimmung der Haftstellentiefe genutzt [Liu2008].

$$-W_H = k_B \cdot \frac{d}{d(1/T)} \ln J_d(T) \quad (2.25)$$

Liegen mehrere Haftstellentiefen in einem engeren Bereich im Material vor, dann führt dies zu einer Verbreiterung des TSDC-Peaks und nicht zu einzelnen voneinander trennbaren Peaks. In diesem Fall beschreibt W_H eine mittlere Haftstellentiefe.

Gesamtladungsmenge Q_{ges}

Die Bestimmung der Gesamtladungsmenge, die während des thermisch stimulierten Vorgangs frei wird, kann durch einfache Integration des TSC-Verlaufs nach Gleichung 2.26 erfolgen.

$$Q_{\text{ges}} = \int_{t_0}^{\infty} I_d(t) dt = \frac{A_{\text{eff}}}{\beta_H} \int_{T_{0B}}^{\infty} J_d(T) dT \quad (2.26)$$

In Gleichung 2.26 ist A_{eff} die effektive Oberfläche der Messelektrode (siehe dazu Elektrodenanordnung in Kapitel 4.2.1) und β_H die Heizrate. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei der hier bestimmten Ladungsmenge nicht um die tatsächliche im Prüfling gespeicherte Gesamtladungsmenge handelt. Je nach Ladungsverteilung (elektrodennah oder elektrodenfern, siehe Abbildung 2.37) trägt nur ein gewisser Teil der zuvor gespeicherten Ladung zu dem gemessenen Strom bei.

Charakteristische Zeitdauer $\tau(T_m)$ bzw. Vorfaktor τ_0

Mit der Bestimmung des Strommaximums I_m , ausgehend von Gleichung 2.24 und der Kombination von Gleichung 2.23, lässt sich der Vorfaktor τ_0 mithilfe der Haftstellentiefe W_H und der Temperatur T_m , bei der das Strommaximum I_m auftritt, gemäß dem Zusammenhang in Gleichung 2.27 ermitteln.

$$\tau_0 = \frac{k_B T_m^2}{\beta_H W_a \exp\left(\frac{W_H}{k_B T_m}\right)} \quad (2.27)$$

Damit kann schließlich die charakteristische Zeitdauer zu $\tau(T_m) = \tau_0 \exp(W_H/k_B T_m)$ oder mit Gleichung 2.27 zu

$$\tau(T_m) = \frac{k_B T_m^2}{\beta_H W_H} \quad (2.28)$$

bestimmt werden. Hierbei ist zu beachten, dass $\tau(T_m)$ ein Referenzwert zur Beschreibung der Geschwindigkeit des Polarisationsabbaus im Isolierstoff darstellt. In ihrer ursprünglichen Form wird Gleichung 2.23 und damit auch Gleichung 2.27 in der Literatur für eine reine Dipolpolarisation verwendet [Brä1979], [Kao2004]. Wird für das zeitliche Verhalten des Ladungsabbaus (genauer: Befreiung der Ladungsträger aus den Haftstellen) während der TSDC-Phase jedoch eine Arrhenius-Abhängigkeit angenommen, dann sind die Ausführungen in den Gleichungen 2.23 und 2.28 durchaus auch für eine reine Raumladungspolarisation gültig bzw. können zumindest mit einer guten Näherung angenommen werden [Brä1979].

Ladungsträgermobilität μ

Im Fall thermisch stimulierter Hüpfprozesse lässt sich die Ladungsträgermobilität gemäß dem Arrhenius-Gesetz

$$\mu(T) = \mu_{\text{ref}} \cdot \exp\left[\frac{W_H}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2.29)$$

beschreiben [Che1976]. Bei bekannter Referenzmobilität μ_{ref} (bei entsprechender Temperatur T_{ref}) kann damit die Mobilität zu jeder anderen Temperatur berechnet werden. Aufgrund des Zusammenhangs der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit κ_{DC} nach Gleichung 2.12 lässt sich μ_{ref} wie folgt abschätzen:

$$\mu_{\text{ref}}(T_{\text{ref}}) \approx \frac{\kappa_{\text{DC}}(T_{\text{ref}})}{e \cdot n_t(T_{\text{ref}})} \quad (2.30)$$

Mit bekannter spezifischer Gleichstromleitfähigkeit $\kappa_{\text{DC}}(T_{\text{ref}})$, der Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ und der aus Haftstellen befreiten Ladungsträgerdichte n_t kann schließlich die Referenzmobilität und damit die allgemeine Mobilität nach Gleichung 2.29 bestimmt werden. Mit der Verwendung der spezifischen Gleichstromleitfähigkeit κ_{DC} wird angenommen, dass der Ladungstransport überwiegend von einer Haftstellenleitung dominiert wird. Daher wird in guter Näherung in Gleichung 2.12 $n_i \approx n_t$ gesetzt, was schließlich zur Approximation gemäß Gleichung 2.30 führt.

Im Rahmen dieser Arbeit findet eine Abschätzung der aus Haftstellen befreiten Ladungsträgerdichte n_t durch eine Kurvensimulation von Gleichung 2.24 statt. Dabei wird eine Approximation dieser Gleichung der Form

$$I_d(T) \approx \frac{den_t A_{\text{eff}}}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right) \cdot \exp\left[-\frac{k_B T^2}{\tau_0 \beta_H W_H} \exp\left(-\frac{W_H}{k_B T}\right) \cdot \left(0,992 - 1,62 \frac{k_B T}{W_H}\right)\right] \quad (2.31)$$

verwendet [Yaz2000]. Es sei angemerkt, dass die in [Yaz2000] beschriebene Approximation zur Auswertung von sogenannten *Glow Curves* aus Thermolumineszenz-(TL)-Messungen verwendet wird. Da die Gleichungen zur Beschreibung beider Phänomene (TL und TSC) jedoch bis auf Vorfaktoren identisch sind, wird in der Literatur Gleichung 2.24 ebenfalls zur Auswertung von TSC-Messungen verwendet [Liu2008], [Ryt2019]. Da Gleichung 2.31 eine rein mathematische Approximation von Gleichung 2.24 darstellt ist die Verwendung von Gleichung 2.31 zur Auswertung von TSC-Messungen ebenfalls zulässig. Ausgehend von Gleichung 2.31 und der effektiven Oberfläche der Messelektrode A_{eff} können schließlich die fiktive mittlere in Haftstellen gefangene Ladungsträgerdichte n_t und letztendlich die Ladungsträgermobilität μ nach Gleichung 2.30 und 2.29 abgeschätzt werden.

TSPC

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TSPC-Messungen wurden lediglich rein qualitativ ausgewertet, da bisher nur wenige Untersuchungen und entsprechende Modelle existieren. Für spezielle Anwendungen wurden zwar verschiedene Modelle entwickelt (z. B. [Mck1975], [Mue1974], [Shi1989], [Vil1994], [Che1997]), jedoch sind diese nicht auf die hier vorliegenden experimentellen Bedingungen anwendbar.

2.8 Methoden zur Raumladungsmessung

Die in Kapitel 2.7 beschriebene TSC-Methode verlangt keinen komplexen Versuchsaufbau, jedoch sind die Versuche sehr zeitintensiv und geben nur eine qualitative Aussage über die Raumladungsverteilung im Material. Diese Methode wurde dennoch in den 1970er Jahren überwiegend genutzt, um das qualitative Raumladungsverhalten in PE zu untersuchen [Kha1997]. Für eine räumlich aufgelöste Raumladungsmessung ist die TSC-Methode allerdings nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde im Rahmen

dieser Arbeit ein Versuchsaufbau nach der sog. *Pulsed Electro-Acoustic (PEA)*-Methode aufgebaut und speziell für die Untersuchung von Silikonelastomeren optimiert. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus erfolgt in Kapitel 6.1. An dieser Stelle soll zunächst ein kurzer Überblick über bekannte Methoden zur Bestimmung der Raumladungsverteilung gegeben werden, gefolgt von einer detaillierteren Beschreibung der hier angewendeten PEA-Methode.

2.8.1 Zerstörende und zerstörungsfreie Methoden

Im Allgemeinen lassen sich Methoden zur Bestimmung der Raumladung in *zerstörende* und *erhaltende* bzw. *zerstörungsfreie* Methoden einteilen. Mit zerstörend ist dabei der direkte Einfluss der Methode auf die ursprüngliche Ladungsverteilung im Material gemeint. In Abbildung 2.39 ist ein Überblick über die bekanntesten Methoden und eine entsprechende Gruppierung dargestellt [Imb2016], [Li1994a]. Die ersten Versuche zur Bestimmung der Ladungsmenge in und auf Isolierstoffen waren alle zerstörende Methoden. Eine gängige Praxis war es, die Probe in dünne Scheiben zu schneiden und anschließend mit einem Pulver zu bestreuen, um die Ladungen sichtbar zu machen. Dabei wurden Pulver, wie z. B. rotgefärbtes Bleioxid (Pb_3O_4) zur Detektion von positiven Ladungen und gelbgefärbter Schwefel (S) für negative Ladungen, verwendet [Mor1997]. Es ist einleuchtend, dass vor allem bei der Probenpräparation selbst die ursprüngliche Ladungsverteilung massiv gestört wird.

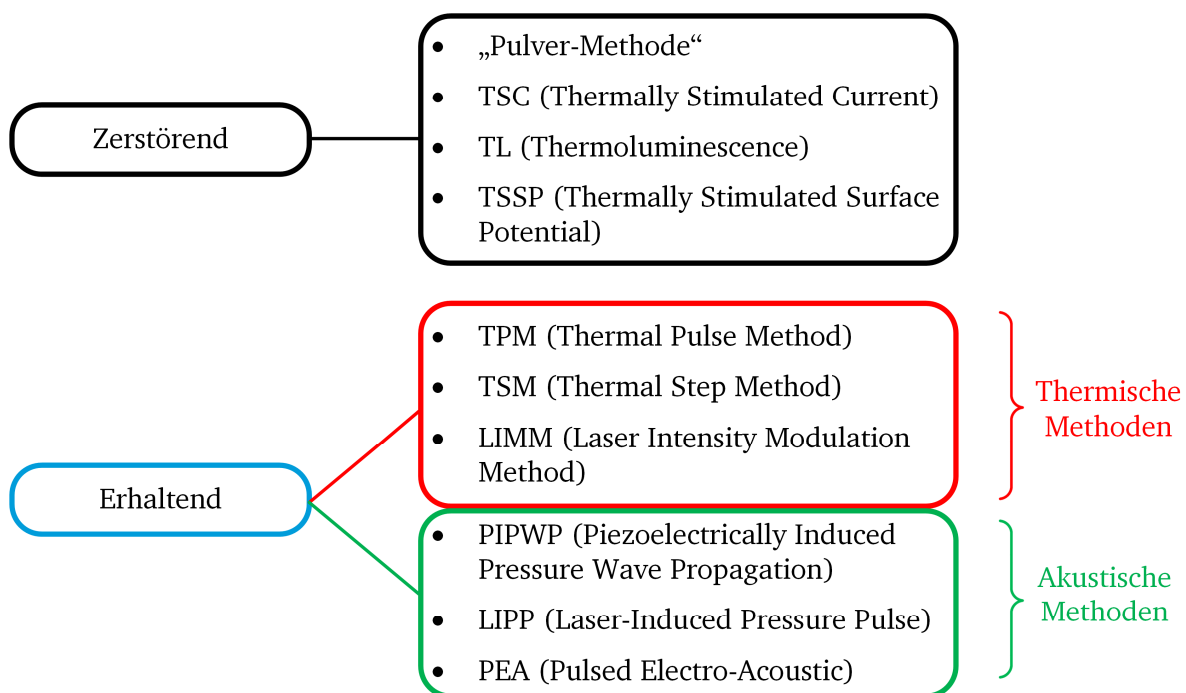


Abbildung 2.39: Übersicht der wichtigsten Raumladungsmessmethoden mit entsprechender Einteilung, nach [Imb2016], [Mor1997], [Li1994a]

Ähnlich funktioniert die *TL*-Methode, bei der die Probe zunächst wieder in dünne Scheiben geschnitten wird und anschließend spezielle Kristalle, wie z. B. Flussspat, verwendet werden, welche sich in Abhängigkeit der Ladungsmenge aufladen und die dabei gespeicherte Energie in Form von Licht und Wärme wieder abgeben. Über die Lichtintensität können so Rückschlüsse auf die Ladungsmenge gezogen werden [Li1994a]. Ähnlich zur bereits ausführlich beschriebenen *TSC*-Methode (siehe Kapitel 2.7) basiert die *TSSP*-Methode darauf, die Probe zunächst zu erhitzen, um anschließend die Ladungsmenge aus den

thermisch befreiten Ladungen zu bestimmen. Alle bisher beschriebenen Methoden beeinflussen jedoch die ursprüngliche Raumladungsmenge sowie deren Verteilung und sind für eine quantitative Aussage der Raumladungsverteilung nicht geeignet [Mor1997].

Um das Jahr 1976 wurden schließlich viele verschiedene Methoden entwickelt, die eine Raumladungsbestimmung ermöglichen, ohne diese direkt zu beeinflussen. Diese Methoden lassen sich in *thermische* und *akustische* Methoden unterteilen. Alle thermischen Methoden basieren auf der Erzeugung eines Temperaturgradienten innerhalb der Probe. Dieser Gradient führt zu einer Ladungsverschiebung im Material, was schließlich als externer Stromfluss messbar ist. Die drei gängigsten Methoden *TPM*, *TSM* sowie *LIMM* unterscheiden sich dabei maßgeblich in der Art der Erzeugung des thermischen Gradienten. Eine der ersten thermischen Methoden war die *TPM*-Methode, die auf einer thermischen Anregung mittels eines Lichtsignals auf einer der beiden Elektroden basiert. Um aus dem gemessenen Stromsignal eine Information über die Raumladungsverteilung zu erhalten, ist eine recht komplexe Entfaltung notwendig. Die relative räumliche Auflösung der gemessenen Raumladungsdichte ist dadurch sehr begrenzt und konnte durch die Optimierung der Entfaltungs-Algorithmen auf ca. 2 % verbessert werden (bei einer maximalen Probendicke von etwa 200 μm), findet aber heute so gut wie keine Anwendung mehr [Imb2016], [Maz2013].

Die *LIMM*-Methode basiert auf einer Erwärmung der Elektroden (meist sehr dünne Metallfolien für einen besseren Wärmeeintrag) durch einen Laserstrahl. Der Laser ist dabei sinusförmig moduliert und führt innerhalb der Probe zu einer ebenfalls sinusförmigen Temperaturverteilung. Daraus resultiert eine Temperaturwelle, die sich durch die Probe bewegt und am Ausgang einen sinusförmigen pyroelektrischen Strom erzeugt. Die maximale Probendicke liegt auch hier bei etwa 25 μm mit einer relativen räumlichen Auflösung von etwa 10 %. Aus diesem Grund ist auch diese Methode nicht sehr verbreitet [Imb2016], [Maz2013].

Im Jahr 1987 wurde die bisher erfolgreichste thermische Methode, die *TSM*-Methode, entwickelt. Dabei werden an beiden Elektroden der Probe jeweils unterschiedliche Temperaturen erzeugt. Dadurch entsteht ein Temperaturgradient, und es bewegt sich eine thermische Welle durch die Probe, welche eine lokale Verschiebung der Ladungen verursacht. Diese Ladungsverschiebung ist schließlich wieder als Strom messbar, und es muss mittels Entfaltung auf die Ladungsverteilung zurückgerechnet werden. Der Vorteil gegenüber der *TPM*- und *LIMM*-Methode ist, dass keine hohen Temperaturen notwendig sind, sondern lediglich ein Temperaturunterschied zwischen den Elektroden. Die *TSM*-Methode ist für sehr dünne Proben im Bereich von 10 bis 100 μm , aber durch entsprechende Optimierungen auch für sehr dicke Proben im Bereich von 2 bis 20 mm gut geeignet. Die relative räumliche Auflösung liegt dabei im Bereich von etwa 1...5 % [Imb2016], [Maz2013].

Die Gruppe der akustischen Methoden basiert auf der Anregung von Ladungen durch eine akustische Welle, die sich durch die Probe bewegt. Die Methoden unterscheiden sich innerhalb der Gruppe in der Art, wie die akustischen Wellen erzeugt werden. Im Fall der *PIPWP*- wie auch der *LIPP*-Methode wird das akustische Signal außerhalb der Probe erzeugt, während es bei der *PEA*-Methode innerhalb der Probe erzeugt wird. Die *PIPWP*-Methode nutzt zur Erzeugung der akustischen Welle einen piezoelektrischen Wandler, der auf einer der beiden Elektroden angebracht wird. Durch das Anlegen einer Impulsspannung wird der Wandler angeregt und dehnt sich aus bzw. zieht sich entsprechend zusammen. Dadurch wird eine Druckwelle erzeugt, welche durch die Probe läuft und zu einer lokalen Ladungsverschiebung führt. Am Ausgang ist diese Verschiebung wieder als Stromsignal messbar, welches durch entsprechende Entfaltung in eine Ladungsverteilung umgerechnet werden kann. Die maximalen Probendicken liegen bei etwa 1 mm, und die relative räumliche Auflösung beträgt ca. 2 bis 5 % [Imb2016], [Maz2013].

Der einzige Unterschied bei der LIPP-Methode ist, dass anstelle eines piezoelektrischen Wandlers ein hochenergetischer Laserpuls auf ein an der Elektrode angebrachtes Target geschossen wird. Das Target (in der Regel eine dünne Schicht aus Graphit, Zink oder Kadmium) absorbiert dabei die Laserenergie und übersetzt diese, bedingt durch die Expansion des Targets, in eine Druckwelle, welche durch die Probe wandert und wie zuvor zu einer Ladungsverschiebung führt. Die maximale Probendicke liegt zwischen 100 und 1000 μm bei einer absoluten räumlichen Auflösung von etwa 1 μm . Ein großer Nachteil dieser Methode ist allerdings die Größe des Gesamtaufbaus aufgrund des Lasers und die damit verbundenen hohen Kosten [Imb2016], [Maz2013].

Da im Rahmen dieser Arbeit ein System nach der PEA-Methode aufgebaut wurde, wird diese Methode im nächsten Abschnitt detailliert beschrieben.

2.8.2 Akustische Raumladungsmessung nach der PEA-Methode

Das Prinzip der PEA-Methode basiert, im Gegensatz zur PWP- und LIPP-Methode, auf der Erzeugung von akustischen Wellen *innerhalb* der Probe selbst. Zur Veranschaulichung der Funktionsweise ist in Abbildung 2.40 der allgemeine Aufbau eines PEA-Systems dargestellt. Der Prüfling P wird zwischen zwei Elektroden El_1 und El_2 platziert. Zwischen den Elektroden werden eine Gleichspannung U_{DC} über einen Vorwiderstand R_{DC} sowie eine Impulsspannung über einen Koppelkondensator C_k , angelegt. Während der Vorwiderstand die Gleichspannungsquelle vor der Impulsspannung schützt, dient der Koppelkondensator dem Schutz der Impulsquelle gegen die Gleichspannung.

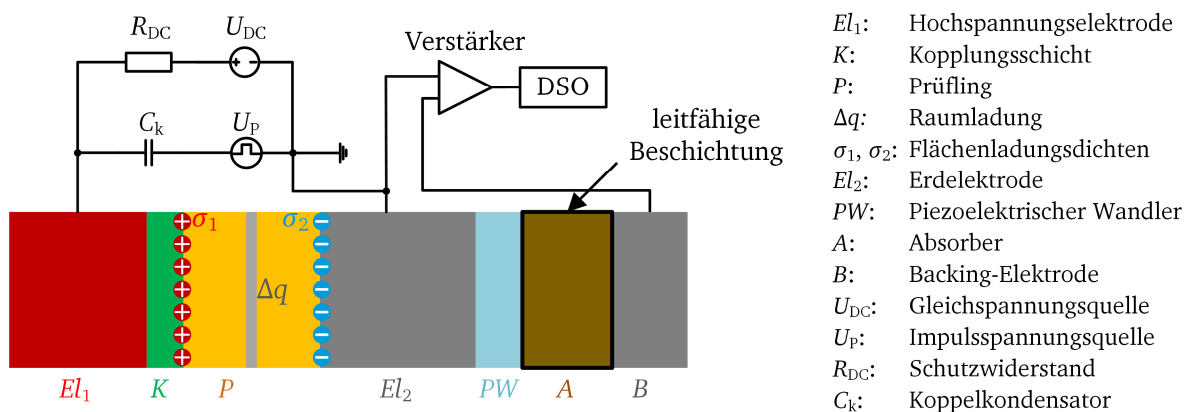


Abbildung 2.40: Allgemeiner Aufbau eines PEA-Systems, nach [Cig2006]

Bei der PEA-Methode erfolgt von außen eine elektrische Anregung durch die Impulsspannung, wodurch ein ebenfalls impulsförmiges elektrisches Feld im Prüfling anliegt. Überall dort, wo sich Ladungen befinden, an den Elektrodengrenzflächen die Flächenladungsdichten σ_1 und σ_2 sowie Raumladungen Δq , wirkt auf diese eine Coulomb-Kraft, welche zu einer lokalen Auslenkung der Ladungen führt. Dadurch werden akustische Wellen erzeugt, welche sich, ausgehend von den Ladungszentren, in alle Richtungen ausbreiten. Treffen die akustischen Wellen auf den piezoelektrischen Wandler PW auf der Rückseite von El_2 , so erzeugt der Wandler ein elektrisches Spannungssignal. Da sich die Höhe der Spannungssignale in der Regel im Bereich von nur einigen 100 μV befindet, wird das Spannungssignal über einen Verstärker an ein Digitales Speicher-Oszilloskop (DSO) übertragen. Wie später in Kapitel 6.3 noch detailliert beschrieben wird, ist die Ausgangsspannung direkt proportional zur Ladungsdichteverteilung in der

Probe. Aufgrund von Dämpfung und Dispersion der akustischen Wellen innerhalb der Probe und an den Grenzflächen muss das Ausgangssignal jedoch zuerst korrigiert werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Korrektur erfolgt in Kapitel 6.3. In Abbildung 2.40 sind noch weitere Elemente dargestellt, wie die Kopplungsschicht *K*, der Absorber *A* sowie die „Backing“-Elektrode *B*. All diese Komponenten sind für die akustische Anpassung notwendig. Analog zu elektrischen Wanderwellen werden auch akustische Wellen an Grenzflächen gebrochen und reflektiert. Entscheidend ist dabei die sog. *Impedanzanpassung*, wobei für die elektrischen Wanderwellen der *Wellenwiderstand* und für akustische Wellen die *akustischen Impedanzen* der Materialien im Vordergrund stehen. Eine detaillierte Beschreibung der akustischen Impedanzanpassung erfolgt in Kapitel 6.1 gemeinsam mit der Auslegung der restlichen Komponenten in Abbildung 2.40. Die typische Auflösung von PEA-Systemen liegt aktuell bei etwa 1 bis 5 % bei einer maximalen Dicke von bis zu 20 mm [Imb2016], [Mor1997].

Für die direkte Anwendung an Hochspannungskabeln werden heutzutage die PEA- und die TSM-Methode bevorzugt eingesetzt, da sie auch für relativ dicke Proben eine akzeptable Auflösung bieten. Im Gegensatz zur PEA-Methode muss bei der TSM-Methode der Prüfling während der Raumladungsmessung von der Gleichspannungsquelle getrennt werden. Dies ist vor allem deswegen von Nachteil, da bei jeder Raumladungsmessung die Spannung zunächst herunter- und anschließend wieder hochgefahren werden muss, was die ursprüngliche Raumladungsverteilung beeinflussen könnte [Ahm1997], [Maz2013].

Durch die Entwicklung von neuen extrudierten HGÜ-Kabelsystemen für immer höhere Spannungen von bis zu 525 kV hat die Bedeutung der Raumladungsuntersuchungen in den letzten Jahren extrem zugenommen. Eine Vielzahl von Kabelherstellern haben bereits PEA- und TSM-Messsysteme zur Bestimmung der Raumladungsverteilung in den Ablauf der PQ-Prüfungen²¹ integriert [Maz2013].

Kommerzielle PEA-Systeme werden bisher jedoch nur von einem Hersteller angeboten und bieten keine Temperaturregelung der Elektroden an. Darüber hinaus sind diese Systeme nicht für elastische Proben geeignet, da der mechanische Aufbau selbst und die akustische Detektionseinheit nicht auf die speziellen Anforderungen ausgelegt sind.

²¹ Eine bestandene PQ-Prüfung qualifiziert ein komplettes Kabelsystem, bestehend aus ca. 100 m Kabel sowie die Kabelgarnituren für den Einsatz in einer bestimmten Spannungsebene. Dazu wird das Kabelsystem einem definierten Prüfprotokoll unterzogen. Die Gesamtdauer der PQ-Prüfung beträgt mindestens ein Jahr [Cig2012].



3 Motivation und Ziel der Arbeit

Wie in Kapitel 2.2 bereits ausgeführt wurde, werden Silikonelastomere bisher noch nicht in HGÜ-Kabelmuffen eingesetzt, da sie im Vergleich zum eingesetzten EPDM mehr Raumladungen ansammeln und somit eine Feldüberhöhung in der Muffe begünstigen. Doch die positiven mechanischen Eigenschaften und eine langjährige Erfahrung im HVAC-Bereich machen Silikonelastomere zu einem attraktiven Isoliermaterial für HGÜ-Kabelmuffen. Im Vergleich zu dem bereits in HGÜ-Kabelmuffen eingesetzten EPDM bietet ein AC-LSR bereits folgende Vorteile: Bessere mechanische Eigenschaften (Anpressdruck zwischen Kabel- und Muffenisolierung), eine höhere AC-Durchschlagfestigkeit, eine längere Lebensdauer aufgrund von stabilen dielektrischen Eigenschaften über einen weiten Temperaturbereich, sowie eine langjährige Erfahrung aus dem HVAC-Bereich [Maz2019]. Die größte Problematik des AC-LSR besteht jedoch in der stärkeren Raumladungsansammlung, und eine Optimierung hinsichtlich des Raumladungsverhaltens zu einem sog. DC-LSR würde es ermöglichen, nur durch den Austausch des Isoliermaterials im Muffenkörper ein gängiges AC-Muffendesign mit geometrischer Feldsteuerung für den HGÜ-Einsatz zu optimieren. Neben den bereits existierenden HGÜ-Kabelmuffen mit nichtlinearer Feldsteuerung ist dieser Ansatz weniger komplex und erlaubt Herstellern von AC-Kabelmuffen mit wenig Aufwand eine Produktion von HGÜ-Kabelmuffen. Damit würde die Möglichkeit bestehen, Kabelmuffen aus LSR von verschiedenen Herstellern gemäß existierender Normen zu prüfen, um letztendlich die Auswahl an HGÜ-Kabelmuffen aus EPDM und LSR zu erhöhen.

In der Forschung hat sich bisher gezeigt, dass vor allem Nanofüllstoffe ein großes Potential besitzen und gezielt zur Optimierung bestimmter Materialeigenschaften verwendet werden können. Vor diesem Hintergrund ist das vorrangige Ziel dieser Arbeit, verschiedene Einflüsse auf die Ladungstransportmechanismen in einem Flüssigsilikonelastomer (LSR) mit Nanofüllstoffen mittels verschiedener Charakterisierungsmethoden zu erforschen. Aufgrund der in Kapitel 2.5 genannten Vorteile von Nanofüllstoffen gegenüber Mikrofüllstoffen soll der Einfluss von nanoskaligem Ruß (Carbon Black) in verschiedenen Konzentrationen untersucht werden. Da bisher noch keine detaillierte Untersuchung über den gesamten Perkulationsbereich eines AC-LSR mit CB-Nanofüllstoffen existiert, soll diese Arbeit dabei helfen, diese Lücke zu schließen. Dazu soll im Rahmen dieser Arbeit vor allem der Ladungstransport in LSR und der Einfluss eines nanoskaligen Carbon Blacks untersucht werden. Mithilfe der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen soll das Verständnis zum Perkulationsverhalten von Nanokompositwerkstoffen verbessert werden. Um dies zu erreichen, werden verschiedene elektrische, dielektrische sowie rheologische Untersuchungsmethoden angewendet. Ein wichtiger Bestandteil ist dabei die Untersuchung der Raumladungsverteilung im Isolierstoff. Derartige Untersuchungen haben im Bereich der DC-Isolierstofftechnik in den letzten Jahren stark zugenommen. Das am häufigsten und am genauesten untersuchte Material ist dabei mit großem Abstand XLPE, welches als Isolierstoff in der Kabelisolierung verwendet wird [Bod2006a], [Maz2013]. Auch Epoxidharzformstoff für den Einsatz in DC-GIS/GIL war bereits Gegenstand der Raumladungsuntersuchung [Wen2020]. Zum jetzigen Zeitpunkt existieren jedoch nur sehr wenige Untersuchungen zum Raumladungsverhalten von LSR mit nanoskaligem Carbon Black. Dies liegt

vor allem daran, dass kommerzielle Messsysteme zur Raumladungsuntersuchung noch nicht für elastische Materialien geeignet sind. Dabei spielen vor allem die akustischen Anforderungen an ein solches Messsystem, welche ein Silikonelastomer mit sich bringt, eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Forschungsarbeit die speziellen Anforderungen von Silikonelastomeren aufgezeigt und eine passende Lösung dazu präsentiert.

Aus der zuvor dargestellten Motivation und des Defizits des Erkenntnisstands bzgl. der elektrischen Charakterisierung von LSR mit Nanofüllstoffen, lassen sich folgende Forschungsfragen formulieren, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden sollen:

- 1) Welche Ladungstransportmechanismen sind in LSR mit Nanofüllstoffen maßgebend und welchen Beitrag leisten die jeweils eingesetzten Charakterisierungsmethoden für deren besseres Verständnis?**
- 2) Welchen Einfluss haben die Zugabe und die Konzentration von nanoskaligem Ruß auf das dielektrische Verhalten von LSR?**
- 3) Gibt für den untersuchten Füllstoff eine optimale Konzentration bzw. ein Konzentrationsbereich?**
- 4) Was genau sind optimale bzw. erwünschte Eigenschaften eines DC-LSR, und welche Parameter für die Bewertung eines DC-Isolierstoffs sind wichtig?**

Zur Beantwortung der formulierten Forschungsfragen lassen sich folgende Teilziele und damit entsprechende Aufgaben ableiten:

- Zunächst sollen die grundlegenden elektrischen und dielektrischen Eigenschaften untersucht und bewertet werden. Dazu zählen die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die relative Permittivität, der dielektrische Verlustfaktor sowie die elektrische Durchschlagfestigkeit. Es werden die Einflüsse der Temperatur, der elektrischen Feldstärke und der Füllstoffkonzentration auf die genannten elektrischen und dielektrischen Eigenschaften bestimmt und diskutiert.
- Zusätzlich zur Identifikation der Materialparameter soll der Fokus auf die verwendeten Messverfahren gelegt werden. Vor allem notwendige Anpassungen und Optimierungen für die Charakterisierung von LSR sollen dabei im Mittelpunkt stehen.
- Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sollen einerseits der verwendete Ruß auf seine Primärpartikelgröße und andererseits die Partikelverteilung in LSR genauer untersucht werden. Damit soll ein besseres Verständnis zum Perkulationsverhalten von nanoskaligem Carbon Black in LSR erreicht werden.
- Zum besseren Verständnis des Ladungstransports in LSR mit CB-Nanopartikeln wird die Methode der thermisch stimulierten Ströme (TSC) angewendet, um mögliche Mechanismen wie zum Beispiel den *Schottky*- oder den *Poole-Frenkel-Effekt*, nachzuweisen. Eine detaillierte TSC-

Untersuchung an LSR-Materialien gefüllt mit CB-Nanopartikeln liegt bisher in noch keiner Veröffentlichung vor. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit TSC-Untersuchungen mit verschiedenen Parametervariationen durchgeführt und analysiert. Dabei wird der Fokus auf den Einfluss der elektrischen Feldstärke, der Temperatur und der Füllstoffkonzentration auf die entsprechenden TSC-Spektren gelegt.

- Wie bereits in Kapitel 2.8 beschrieben, existieren viele Methoden zur Untersuchung der Raumladungsverteilung in festen Isolierstoffen. Aufgrund der bereits genannten Vorteile wird in dieser Arbeit ein Messsystem nach der PEA-Methode aufgebaut. Bisher existiert keine Veröffentlichung, die mittels der PEA-Methode eine umfassende Raumladungsuntersuchung an LSR mit verschiedenen Konzentrationen von CB-Nanopartikeln thematisiert. Da die aktuellen kommerziellen PEA-Systeme nicht zur Untersuchung von elastischen Proben geeignet sind, wird ein eigenes PEA-System entwickelt und optimiert. Die wichtigsten Komponenten und deren Design-Kriterien sollen aufgezeigt werden. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf den notwendigen Optimierungen für die Durchführung von Untersuchungen an LSR aufgrund seiner elastischen Eigenschaften. Zusätzlich zum Versuchsaufbau und zur Versuchsdurchführung wird die anschließende Signalverarbeitung näher erläutert.

Die Ergebnisse und Modellvorstellungen in dieser Arbeit sollen in erster Linie helfen, ein besseres Verständnis über die vorliegenden Ladungstransportmechanismen in LSR zu geben. Mit der Beantwortung der gestellten Forschungsfragen soll darüber hinaus geklärt werden, ob ein genereller Einsatz von LSR mit Nanofüllstoffen als Isolierstoff in HGÜ-Kabelgarnituren in Frage kommt.



4 Bestimmung der LSR- und Füllstoffeigenschaften

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien näher beschrieben. Dazu werden zunächst der verwendete Füllstoff auf seine Partikelgröße hin und anschließend das verwendete Silikonelastomer dielektrisch charakterisiert. Dabei wird kurz auf die verwendeten Versuchstände und die Versuchsdurchführungen eingegangen. Alle untersuchten Materialien wurden von dem industriellen Projektpartner zur Verfügung gestellt.

4.1 Charakterisierung des verwendeten CB-Füllstoffs

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Carbon Black (CB) auf ein Flüssigsilikonelastomer (LSR) untersucht. Bevor die dielektrischen Eigenschaften des ungefüllten LSR charakterisiert werden, mussten zunächst die wichtigsten allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften des CB-Füllstoffs bestimmt werden. Bei dem verwendeten CB handelt es sich um einen sog. *Furnace Black*, der aus einer definierten Verbrennung eines Leichtöls gewonnen wird.

4.1.1 Charakterisierung der Interzone mittels Zeta-Potenzialmessung

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben, besitzen Rußpartikel vom Typ Furnace Black etwa 0,5...2 % sauerstoffhaltige Oberflächengruppen [Gil1986]. Zur Untersuchung der Oberflächenchemie, und um eine Aussage zur Oberflächenladung der Rußpartikel zu erhalten, wurde das *Zeta-Potential* bestimmt. Dazu wurde eine pulverförmige Rußprobe bei der Firma Merck KGaA in Darmstadt²² mit einem Messgerät des Typs *Zetasizer Nano ZS* der Firma Malvern Panalytical zur Bestimmung des Zeta-Potentials untersucht. Das Messprinzip beruht darauf, dass das CB-Pulver in eine wässrige Lösung gegeben wird und diese Dispersion anschließend in eine Zelle mit zwei Elektroden eingeführt und ein elektrisches Feld angelegt wird. Je nach Oberflächenladung der Partikel bewegen sich diese nun mit einer bestimmten Geschwindigkeit in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode (auch bekannt als *Elektrophorese*). Durch das Verfahren der *Dynamischen Lichtstreuung (DLS)* kann die Partikelbewegung mittels eines Lasers unter einem Mikroskop exakt verfolgt werden. Die indirekte Messgröße ist schließlich die mittlere Mobilität der Partikel, aus der sich wiederum das Zeta-Potential berechnen lässt. Das Messverfahren und die Berechnungen werden detailliert in [Xu2015] beschrieben. Das Ergebnis der Zeta-Potential-Messung ist in Abbildung 4.1 in Abhängigkeit des pH-Werts dargestellt. Dieses Verfahren wird als pH-Titration bezeichnet, wobei der pH-Wert der wässrigen Lösung durch Zugabe von basischen oder sauren Lösungen eingestellt werden kann. Der Vorteil dieser Methode ist, dass zusätzlich zum Verhalten in einem neutralen Medium Ursachen für dieses Verhalten bzw. dominante Oberflächengruppen ausgemacht werden können. Aus Abbildung 4.1 wird ersichtlich, dass der verwendete Ruß in einer neutralen

²² Die Bestimmung des Zeta-Potentials wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Johann Bauer und seinem Team der Firma Merck durchgeführt und zur Verfügung gestellt.

Lösung (pH-Wert von 7) ein negatives Zeta-Potential und damit eine negative Oberflächenladung besitzt (siehe dazu Abbildung 2.26). Dies deutet auf die Existenz von sauren Oberflächengruppen, wie z. B. Carboxylgruppen (COOH), hin (siehe Kapitel 2.3.3) [Gil1986]. Diese sauren Oberflächengruppen tendieren dazu, ihren Überschuss an Protonen (H^+ -Ionen) an das Umgebungsmedium abzugeben, und es verbleibt eine negative Oberflächengruppe (COO^-) (siehe Abbildung 4.1, rechts). Dadurch sind die CB-Partikel selbst eher negativ geladen und die Interzone entsprechend positiv. Dies führt dazu, dass vor allem negative Ladungsträger in den durch die Interzone gebildeten Haftstellen gefangen werden. Ein Nachweis für diese Oberflächengruppen ist der sog. *Isoelektrische Punkt (IEP)*. Dieser Punkt beschreibt ein neutrales, elektrisch ungeladenes Partikel, da nun die Umgebung saurer ist als die Partikeloberfläche und die Protonen aus der Lösung wieder anzieht. Ein IEP mit saurem pH-Wert ist ein starkes Indiz für saure Carboxylgruppen auf der Oberfläche der CB-Partikel [Men1995], [Sis2009].

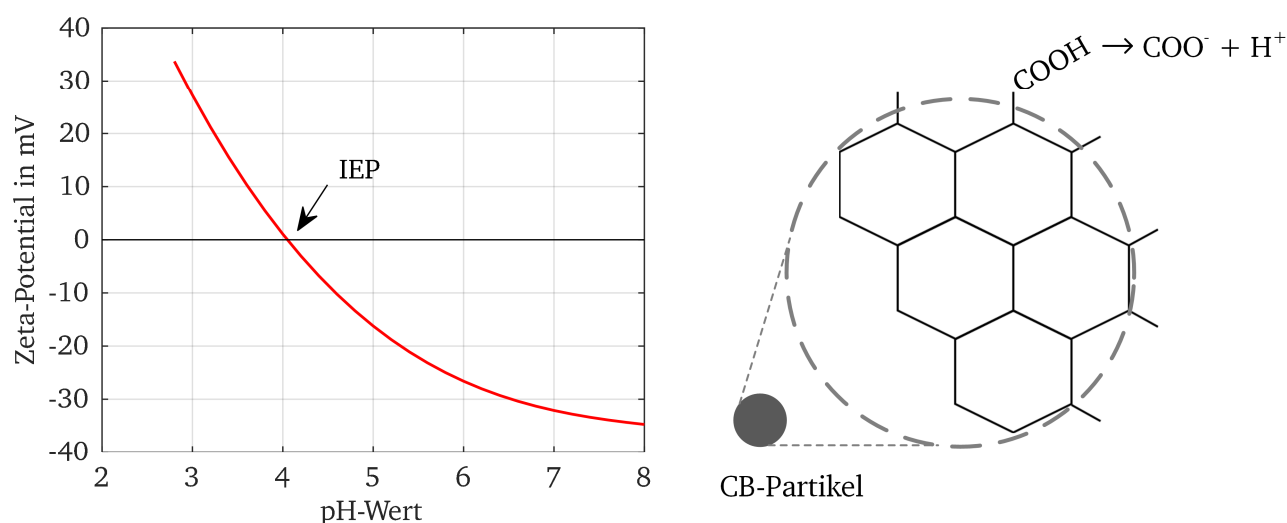


Abbildung 4.1: Links: Verlauf des Zeta-Potentials in Abhängigkeit des pH-Werts der wässrigen Lösung, Rechts: Schematische Darstellung eines aromatischen Systems (Sechsringe) mit einer Carboxylgruppe (COOH) und die Abspaltung eines Protons (H^+)

4.1.2 REM-Aufnahmen zur Bestimmung der Partikelgröße und Verteilung

Zur Bestimmung der Primärpartikelgröße des untersuchten CB-Füllstoffs wurden zunächst Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des reinen CB-Pulvers angefertigt. Die entsprechenden Aufnahmen in Abbildung 4.2 wurden am *Fachgebiet Physikalische Metallkunde* der TU Darmstadt an einem hochauflösenden-REM (HREM) des Typs *Philips XL30 FEG* mit einer Auflösung von 2 nm, durchgeführt. Das CB-Pulver wurde dazu in einer dünnen Schicht auf einen Objektträger aufgebracht und schließlich bei einer Spannung von 15 kV mikroskopiert. In Abbildung 4.2 sind die REM-Aufnahmen jeweils bei einem Maßstab von 100 nm (siehe weißer Balken) dargestellt. Aus diesen Darstellungen lässt sich eine sehr gute Abschätzung für den Primärpartikeldurchmesser vornehmen, welcher im Bereich von etwa 40 nm liegt. Darüber hinaus handelt es sich um sphärische Primärpartikel, die sich zu größeren Agglomeraten zusammengeschlossen haben (vgl. Kapitel 2.3.3 bzw. Abbildung 2.18).

Nachfolgend soll eine Abschätzung der Perkolationschwelle vorgenommen werden, unter der Annahme, dass die Primärpartikel gleichmäßig in der LSR-Matrix verteilt sind. Dazu wird der mittlere Interpartikelabstand δ_{IP} nach Gleichung 4.1 unter der Annahme einer kubisch-flächenzentrierten Verteilung sphärischer Partikel als Funktion der Füllstoffkonzentration Φ_F berechnet [Kab2016].

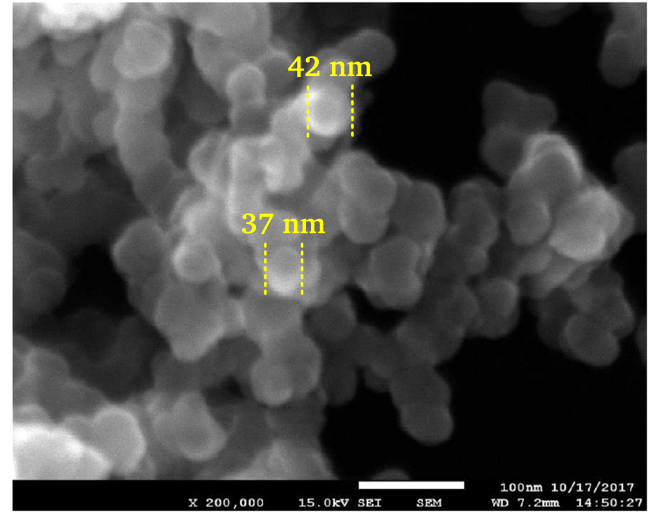
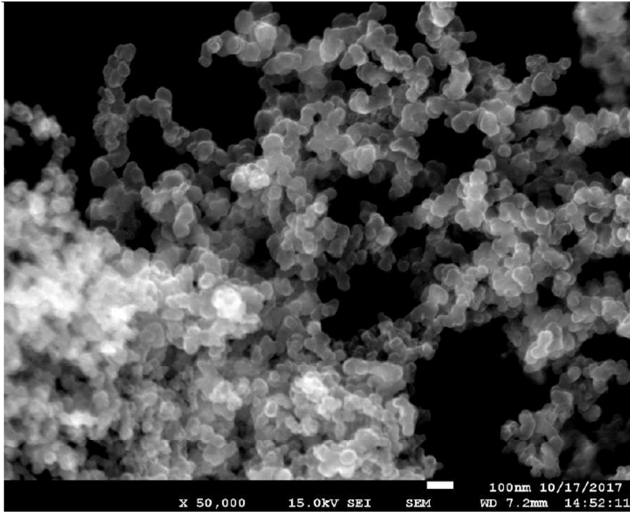


Abbildung 4.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Carbon Black. Alle REM-Aufnahmen wurden freundlicherweise von Frau Dr. Ulrike Kunz am FG Physikalische Metallkunde der TU Darmstadt erstellt

$$\delta_{IP} = d_p \cdot \left[\left(\frac{\pi}{6\Phi_F} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (4.1)$$

In Gleichung 4.1 beschreibt Φ_F die Füllstoffkonzentration in Volumenprozent. Für eine Umrechnung zwischen Gewichtsprozent und Volumenprozent kann für die Dichte des LSR-Basismaterials $1,06 \text{ g/cm}^3$ und für den CB-Füllstoff $1,8 \text{ g/cm}^3$ verwendet werden (siehe [Mom2016]). Ein CB-Gewichtsanteil von 1 % entspricht demnach einem Volumenanteil von 0,6 %. Alle nachfolgenden Prozentangaben der CB-Füllstoffanteile sind, wenn nicht anders angegeben, in Gewichtsprozent. In Abbildung 4.3 ist der Interpartikelabstand δ_{IP} in Abhängigkeit von Φ_F für drei verschiedene Primärpartikeldurchmesser d_p dargestellt, wodurch sich für die Abschätzung der Perkolationsschwelle ein Lösungsbereich ermitteln lässt. Erkennbar sinkt der Interpartikelabstand mit steigendem Füllstoffanteil, wobei das Absinken besonders stark im Bereich $\Phi_F < 1 \%$ ausgeprägt ist. Es ist anzunehmen, dass ein perkolierendes Netzwerk entsteht, sobald sich die Interzonen berühren bzw. beginnen zu überlappen (siehe Abbildung 4.3, rechts).

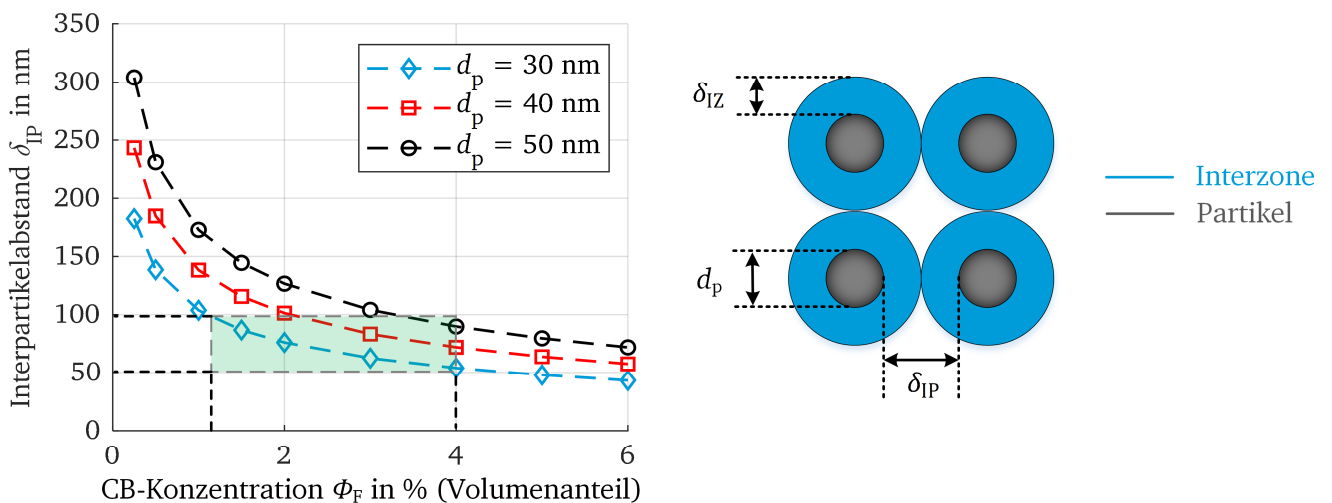


Abbildung 4.3: Links: Mittlerer Interpartikelabstand in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration für sphärische CB-Partikel mit verschiedenen Primärpartikeldurchmessern, Rechts: Kubisch flächenzentrierte Packung von sphärischen Partikeln an der Perkolationsschwelle, nach [Kab2016]

In der Literatur wird für die Interzonendicke δ_{IZ} für rußgefüllte Elastomere ein Bereich zwischen 25 und 50 nm angegeben [Kas2002], [Bru2016]. Für den Fall $\delta_P \approx 2\delta_{IZ}$ liegt ein perkolierendes Netzwerk vor, und es kann ein Bereich für mögliche Perkolationsschwellen grafisch ermittelt werden. In Abbildung 4.3 ist dieser Bereich grün markiert, und es ergibt sich für die Perkolationsschwelle bei ideal gleichmäßiger Partikelverteilung umgerechnet in Gewichtsprozent ein Konzentrationsbereich von $\Phi_F \approx 1,6 \dots 6,6 \%$.

Die tatsächliche Perkolationsschwelle kann erst durch die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene Füllstoffkonzentrationen ermittelt werden. Die Perkolationsschwelle gibt jedoch keine genauen Aussagen über die tatsächliche Partikelverteilung im LSR. Zu diesem Zweck wurde das kommerziell erhältliche Standard-AC-LSR des Typs *Silopren Electro 242-1* der Firma *Momentive™ Performance Materials GmbH* [Mom2016] mit verschiedenen Anteilen von Carbon Black zunächst unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bevor die Ergebnisse der REM-Untersuchungen diskutiert werden, wird zunächst das verwendete Herstellungsverfahren der LSR-Prüflinge vorgestellt.

Herstellungsverfahren der LSR-Proben

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung der Silikonproben ist in Abbildung 4.4 in einem Blockdiagramm dargestellt. Dabei handelt es sich um die in Kapitel 2.2.2 beschriebene *Additionsvernetzung* eines zweikomponentigen LSR mit Platin-Katalysator. Die LSR-Proben werden in einer speziell dafür hergestellten Messingform mit kreisrunden Vertiefungen hergestellt. Zur besseren Verarbeitung der A- und B-Komponente werden die Messingform auf 60 °C und der Ofen für die anschließende Vernetzung auf 170 °C vorgeheizt. Beide LSR-Komponenten werden im Verhältnis 1:1 abgewogen und getrennt ebenfalls auf 60 °C vorgewärmt. Zum Mischen beider Komponenten wird ein Vakuum-Speedmixer des Typs DAC 600.2 VAC-P genutzt, da durch das Mischen Luftbläschen entstehen, welche durch das Vakuumziehen beseitigt werden. Der gesamte Prozess dauert etwa fünf Minuten, wobei eine maximale Drehzahl von 1200 min⁻¹ und ein Druck von 10 mbar eingestellt werden. Das fertige Gemisch wird in die bereits vorgewärmte Messingform und anschließend in den Ofen gegeben. Die Vulkanisationsdauer beträgt exakt eine Stunde bei 170 °C, bevor die Proben entformt und bei Raumtemperatur in einem Exsikkator mit Trockenmittel unter definierten Bedingungen für mindestens 24 Stunden gelagert werden. Für alle nachfolgenden Untersuchungen wurden die Proben stets nach diesem Verfahren hergestellt, um einen möglichen Einfluss des Herstellungsverfahrens auf die Messergebnisse zu vermeiden.

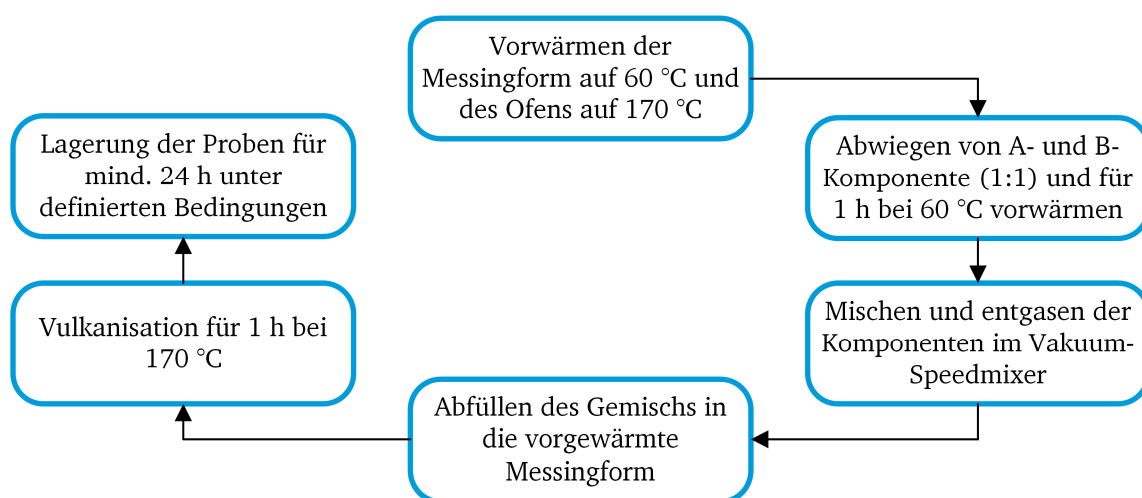
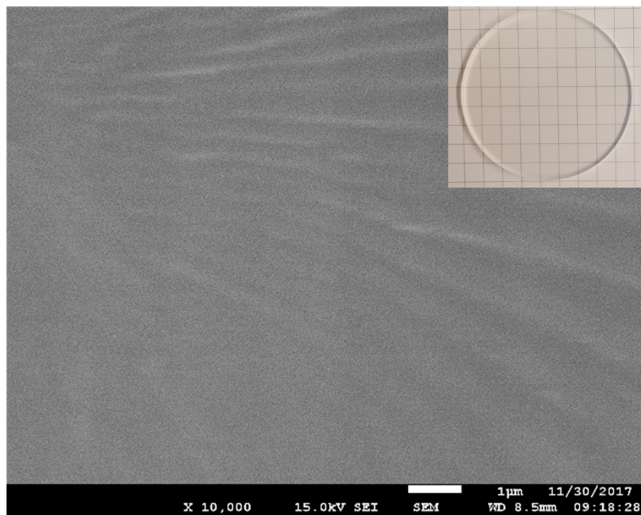


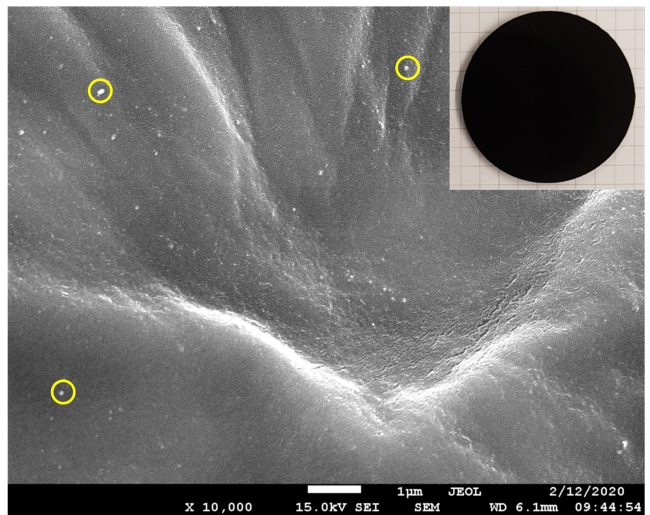
Abbildung 4.4: Blockdiagramm zum Herstellungsverfahren der untersuchten LSR-Proben

Die hergestellten LSR-Prüflinge wurden unter den gleichen Bedingungen mit einem HREM des Typs *Philips XL30 FEG* mikroskopiert wie bereits für das zuvor beschriebene CB-Pulver. Für die Untersuchung der internen Struktur besteht die Möglichkeit, die Probe zu zerschneiden und die Schnittkante freizulegen. Aufgrund der elastischen Natur von Silikonelastomeren wirken durch das Schneiden Scherkräfte auf die Probe, und es entstehen sehr unregelmäßige Oberflächen, die eine hochauflösende REM-Aufnahme verhindern. Aus diesem Grund wurde das Verfahren der sog. *Gefrierbruchherstellung* angewendet. Dabei wird die Probe zunächst in flüssigem Stickstoff gefroren und anschließend unter Stickstoffatmosphäre gebrochen [Mul2015]. Das Probenstück wird mit der Bruchkante nach oben auf einen Objektträger fixiert und mit einer dünnen leitfähigen Schicht beschichtet. Dieses sog. *Sputtern* ist notwendig, damit sich hochohmige Proben durch den Elektronenstrahl nicht aufladen bzw. die Ladungen wieder abfließen können, da dies sonst zu einer Störung der Bildqualität führen würde. Anders als bei einem Lichtmikroskop entstehen bei einer REM-Aufnahme keine farbigen Bilder, sondern lediglich schwarz-weiße Kontrastaufnahmen. Die Graustufung entspricht der Intensitätsverteilung der rückgestreuten Elektronen von der Probenoberfläche. In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse der REM-Untersuchung für verschiedene CB-Konzentration dargestellt. In jedem Bild entspricht der weiße Balken einer Auflösung von 1 μm bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Für das ungefüllte LSR (a) sind keinerlei Füllstoffe oder Partikel erkennbar, wobei anzumerken ist, dass die erkennbaren Muster (meist Streifenförmig) allein durch das Brechen der Proben entstehen und deswegen in jedem Bild anders aussehen. Für CB-Konzentrationen von 0,75 % (b) und 1,25 % (c) sind die CB-Partikel als kleine weiße Punkte zu erkennen und exemplarisch mit gelben Kreisen markiert. Es ist in beiden Fällen keine Aggregation bzw. Agglomeration der Partikel erkennbar, und sie sind gut in der LSR-Matrix dispergiert. Mit steigendem Füllstoffanteil ist bei 1,52 % (d) eine erste Bildung von Aggregaten der Primärpartikel deutlich zu erkennen. Es existieren noch zahlreiche isolierte Primärpartikel, jedoch sind vereinzelt auch Aggregate in der Größenordnung von 100...500 nm vorhanden. Im Vergleich zu Abbildung 2.19 liegen elliptische Aggregate vor, die, wie auch die Primärpartikel, recht gut im Basismaterial verteilt sind. Ein völlig anderes Bild ergibt sich bei einer weiteren Steigerung der CB-Konzentration auf 2,0 % (e). Es sind nun kaum noch isolierte Primärpartikel zu erkennen, sondern nur noch Aggregate in der gleichen Größenordnung wie in (d). Neben diesen elliptischen Aggregaten ist bereits eine leichte Ausbildung von kettenförmigen Strukturen der CB-Aggregate zu beobachten. Eine vollständige Perkolation liegt allerdings noch nicht vor bzw. ist in den hier untersuchten Probenausschnitten nicht zu erkennen. Im letzten Bild (f) in Abbildung 4.5 beträgt die CB-Konzentration 4,0 %, und es ist nun deutlich erkennbar, dass sich die elliptischen Aggregate bis in einen Bereich $> 1 \mu\text{m}$ vergrößert haben (siehe gelbe Kreise). Darüber hinaus ist eine deutliche Ausbildung von kettenförmigen Agglomeraten vorhanden (siehe gelbe Linien). Dies weist darauf hin, dass für den Fall (f) mit einer CB-Konzentration von 4,0 % die Perkolationsschwelle bereits überschritten wurde. Die dargestellten REM-Aufnahmen zeigen lediglich einen Ausschnitt der LSR-Bruchkante und die Partikelverteilungen existieren daher nicht im gesamten Prüfling.

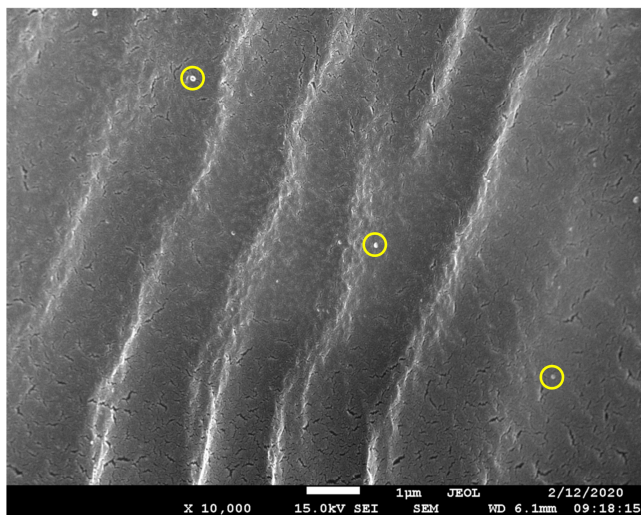
Ausgehend von den Erkenntnissen der REM-Untersuchungen kann festgestellt werden, dass durch die Erhöhung der CB-Konzentration, vor allem im Bereich der Perkolationsschwelle, eine stärkere Agglomeration und die Ausbildung größerer Aggregate stattfindet. Die Aggregate sind für sich recht gut in der LSR-Matrix dispergiert. Die Perkolationsschwelle liegt zwischen $\phi_f \approx 2...4 \%$. Dieser Bereich liegt innerhalb des theoretisch ermittelten Perkulationsbereichs aus Abbildung 4.3 überein, wobei anzumerken ist, dass dort eine ideale Verteilung der sphärischen Primärpartikel vorausgesetzt wurde. Zur Bestimmung der exakten Perkolationsschwelle ist eine dielektrische Charakterisierung des LSR mit unterschiedlichen CB-Konzentrationen unabdingbar. Dies erfolgt in Kapitel 4.2.1.



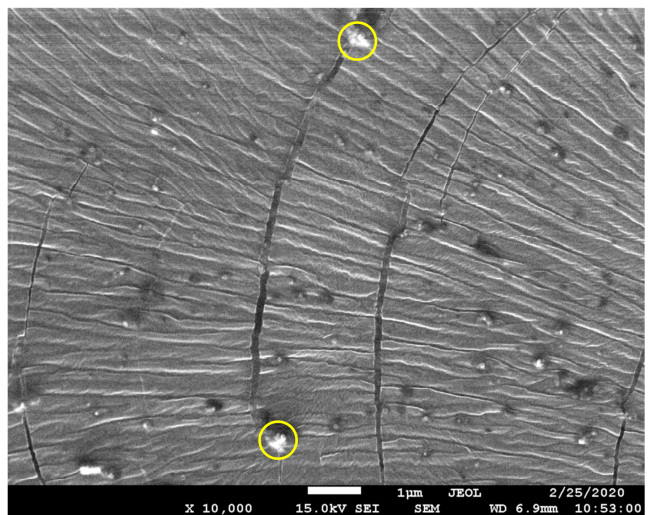
(a)



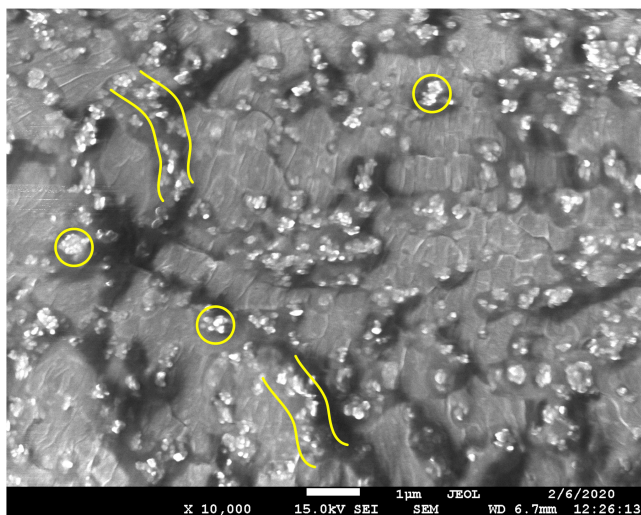
(b)



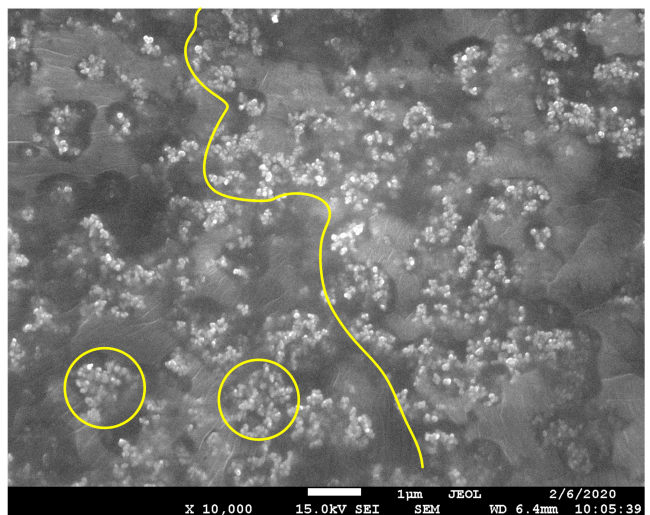
(c)



(d)



(e)



(f)

Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen von LSR mit verschiedenen CB-Anteilen in Gewichtsprozent: (a) 0 %; (b) 0,75 %; (c) 1,25 %; (d) 1,52 %; (e) 2,0 % und (f) 4,0 %. Der Maßstab beträgt bei allen Aufnahmen 1 µm. Das Aussehen der hergestellten Proben ist in (a) für ungefüllte und in (b) exemplarisch für alle gefüllten LSR-Proben in der oberen rechten Bildecke dargestellt. Die gelben Kreise markieren exemplarisch CB-Partikel und Aggregate, die gelben Linien kettenförmige Aggregat-Strukturen. Alle REM-Aufnahmen wurden von Frau Dr. Ulrike Kunz am FG Physikalische Metallkunde der TU Darmstadt erstellt.

4.2 Charakterisierung von LSR

In diesem Kapitel werden die grundlegenden elektrischen Eigenschaften des ungefüllten und des mit verschiedenen Anteilen an CB gefüllten LSR untersucht. Ziel ist es, den Einfluss des CB-Füllstoffs auf das AC-LSR bei verschiedenen Temperaturen und elektrischen Feldstärken zu ermitteln. Dazu wird zunächst der jeweils verwendete Versuchsaufbau kurz beschrieben.

4.2.1 Bestimmung der spezifischen DC-Leitfähigkeit

Da das untersuchte Material als Isolierstoff in einer Kabelmuffe (siehe Abbildung 2.13) eingesetzt werden soll, wird zunächst der Einfluss des Füllstoffs auf die spezifische DC-Leitfähigkeit²³ untersucht. Zur Ermittlung der gesamten Perkolationskurve müssen je nach Bereich (hochohmig oder schwach leitfähig) unterschiedliche Methoden angewendet werden. Nachfolgend werden beide Methoden zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit beschrieben.

Versuchsaufbau für hochisolierende Materialien

Für hochisolierende Materialien wird die spezifische elektrische Leitfähigkeit bzw. der Widerstand der LSR-Proben nach *DIN EN 62631-3-1* bestimmt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt, wobei eine Drei-Elektrodenanordnung mit Schutzring verwendet wird.

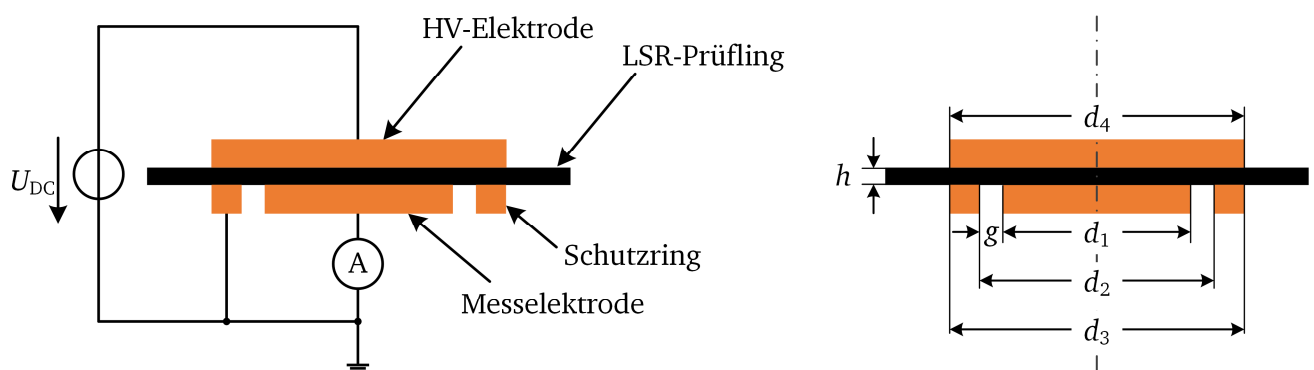


Abbildung 4.6: Prinzipieller Aufbau zur Bestimmung des Volumenwiderstands (links) mit Drei-Elektrodenanordnung und Maßen nach IEC 60093²⁴ (rechts), nach IEC 60093

Die Maße der verwendeten Anordnung sind Tabelle 4.1 zu entnehmen, wobei für alle Messungen eine Prüflingsdicke von $h = 1$ mm verwendet wurde.

Tabelle 4.1: Maßangaben der Elektrodengeometrie in Abbildung 4.6

Maß nach IEC 60093	d_1	d_2	d_3	d_4	h	g
Wert in mm	20	24	31	31	1	2

²³ Aufgrund von Polarisationsmechanismen dauert es rein theoretisch unendlich lange, bis sich ein stationärer Strom einstellt und damit die spezifische DC-Leitfähigkeit messbar ist. Häufig wird bei kurzen Messdauern auch der Begriff der sog. „scheinbaren“ Leitfähigkeit verwendet. In dieser Arbeit wird der Begriff spezifische DC-Leitfähigkeit verwendet, da eine sehr lange Messdauer gewählt wurde.

²⁴ Die Maßangaben beziehen sich auf die ältere Norm IEC 60093, da die entsprechende Abbildung nicht in die neuere DIN EN 62631-3-1 übernommen wurde.

Die verwendeten Elektroden sind aus Messing und an den Kontaktflächen zum Prüfling poliert, um Feldüberhöhungen zu vermeiden. Da die LSR-Prüflinge ebenfalls eine hydrophobe und glatte Oberfläche besitzen, ist es nicht möglich, auf die Kontaktflächen einen leitfähigen Lack, wie z. B. Silberleitlack, aufzubringen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messingelektroden lediglich aufgesetzt, und es konnte beobachtet werden, dass die LSR-Prüflinge sehr stark an der glatten Oberfläche haften und damit von einem guten Kontakt ausgegangen werden kann. Zur Polarisation wird eine Gleichspannungsquelle des Typs *PNChp-30000-2* der Firma *Heinzinger* verwendet, die eine maximale Ausgangsspannung von ± 30 kV bei einem Strom von 2 mA ermöglicht. Der Strom wird über ein *High-Resistance Meter* des Typs *Keysight B2985A* gemessen, wobei ein maximaler Strom von 20 mA und ein minimaler Strom im Bereich von 1 fA messbar ist. Im realisierten Versuchsaufbau liegt die höchste Stromauflösung bei ca. 10 fA und ermöglicht die Charakterisierung von hochisolierenden Materialien. Mithilfe des gemessenen Stroms I_{stat} , der angelegten Spannung U_{DC} , der Prüflingsdicke d , sowie der Elektrodengeometrie kann der spezifische Volumenwiderstand ρ_{DC} nach Gleichung 4.2 bestimmt werden. Dabei ist A_{eff} die effektive Oberfläche der Mess-elektrode mit Berücksichtigung des Abstands g zur Schutzringelektrode (siehe Abbildung 4.6).

$$\rho_{\text{DC}} \approx \frac{U_{\text{DC}} \cdot A_{\text{eff}}}{h \cdot I_{\text{stat}}} \quad \text{mit} \quad A_{\text{eff}} = \frac{\pi}{4} (d_1 + g)^2 \quad (4.2)$$

Versuchsaufbau für schwach leitfähige Materialien

Ab einem spezifischen Widerstandswert kleiner $10^8 \Omega\text{m}$ empfiehlt die Norm *ISO 1853* ein Viersonden-Messverfahren, wie es in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein solcher Aufbau speziell für LSR-Proben realisiert (Maße sind in Abbildung 4.7 angegeben). Über eine Gleichspannungsquelle ($U_{\text{DC}} = 60$ V) wird hierbei ein streifenförmiger Prüfling beidseitig mittels Stromelektroden mechanisch befestigt. Der durch den Prüfling fließende Strom I_{mess} sowie die sich einstellende Spannung U_{mess} zwischen den keilförmigen Spannungselektroden werden jeweils mit einem Multimeter gemessen. Mit den Angaben aus Abbildung 4.7 und den gemessenen Strom- und Spannungswerten wird der spezifische Volumenwiderstand ρ_{DC} schließlich nach Gleichung 4.3 berechnet.

$$\rho_{\text{DC}} = \frac{bd \cdot U_{\text{mess}}}{a \cdot I_{\text{mess}}} \quad (4.3)$$

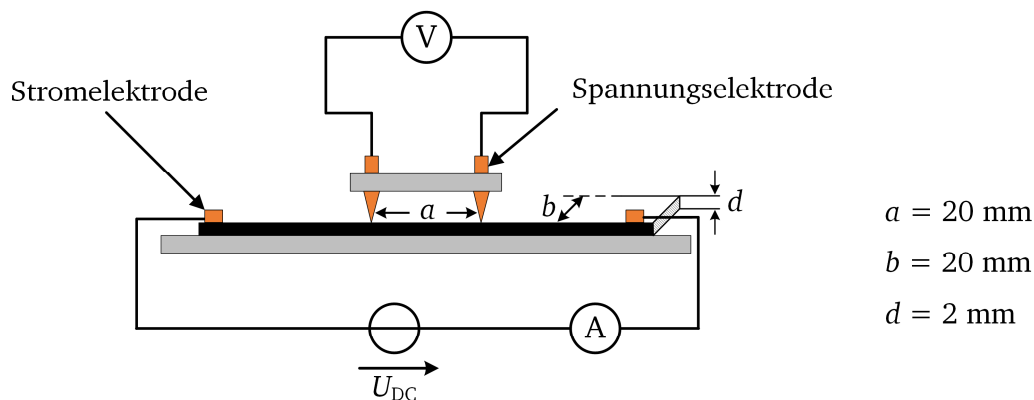


Abbildung 4.7: Prinzipieller Aufbau zur Bestimmung des Volumenwiderstands von schwach leitfähigen Elastomeren mit den entsprechenden Maßen, nach ISO 1853

Bestimmung der Perkulationskurve

Zur Charakterisierung des hochisolierenden Bereichs der Perkulationskurve ist die Messdauer des Polarisationsstroms ausschlaggebend. In Abbildung 4.8 ist exemplarisch der Polarisationsstrom eines ungefüllten LSR-Prüflings über der Zeit dargestellt. Um den stationären Zustand zu bestimmen, ist eine doppeltlogarithmische Darstellung empfehlenswert.

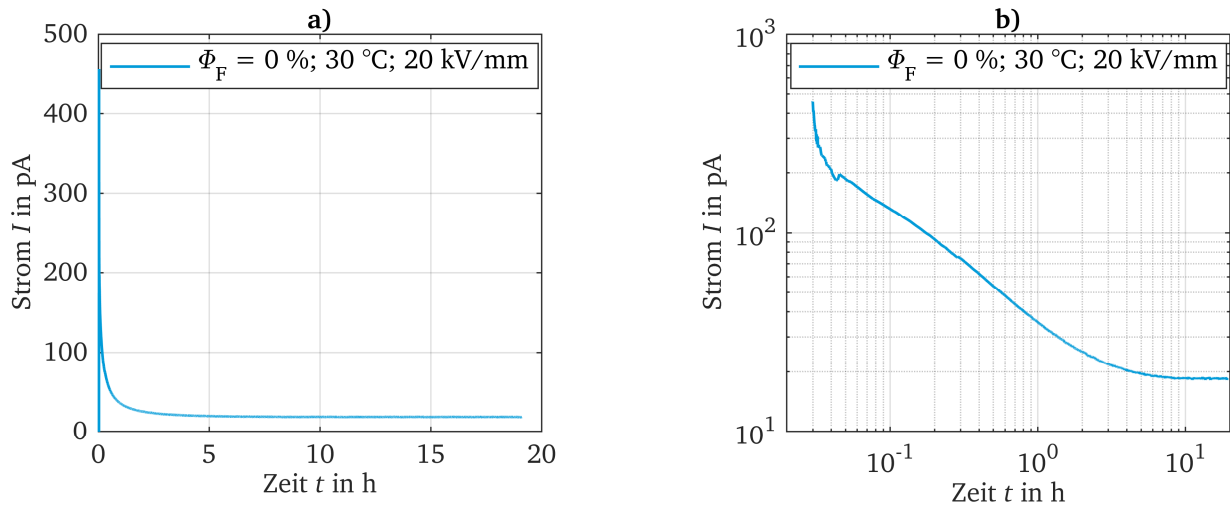


Abbildung 4.8: Exemplarischer Verlauf eines Polarisationsstroms in linearer (a) und doppeltlogarithmischer Darstellung (b)

Anhand der Ergebnisse aus Abbildung 4.8 ist erkennbar, dass sich nach ca. zehn Stunden ein stationärer Zustand einstellt. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Messungen eine Messdauer von 20 Stunden zur Bestimmung des stationären Stroms I_{stat} gewählt. In Abbildung 4.9 a) ist der spezif. Widerstand in Abhängigkeit der CB-Konzentration dargestellt. Es ist ein eindeutiges Perkulationsverhalten erkennbar und der spezif. Widerstand sinkt um mehrere Größenordnungen von $10^{14}\text{ }\Omega\text{m}$ für das ungefüllte LSR auf ca. $1\text{ }\Omega\text{m}$ für das ca. 6 %-gefüllte LSR. Aufgrund der langen Messdauer wurden für jeden Messpunkt max. drei Messungen durchgeführt, was eine Darstellung der Standardabweichung nicht zulässt. Es sei jedoch angemerkt, dass die wenigen Wiederholungen sehr reproduzierbare Messergebnisse lieferten.

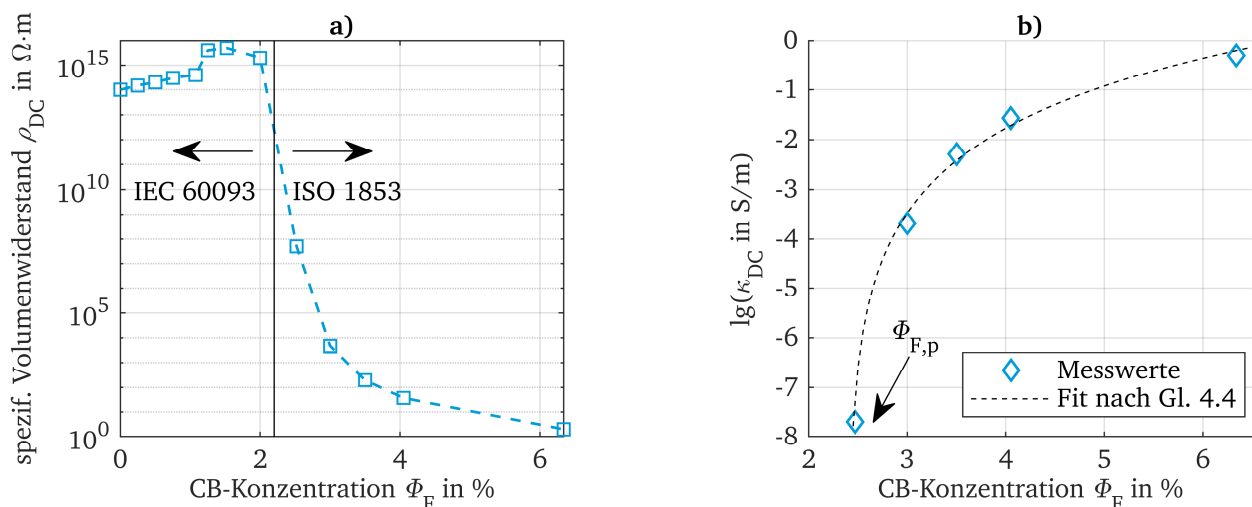


Abbildung 4.9: a) Gemessene Perkulationskurve; b) Bestimmung der Perkulationsschwelle durch Kurven-Fitting

Zur Bestimmung der Perkolationsschwelle wird ein Kurven-Fitting nach Gleichung 4.4 für den Messbereich $\Phi_F > 2\%$ aus Abbildung 4.9 a) durchgeführt [Klu2003].

$$\kappa_{DC} = \kappa_0 \cdot \left(\frac{\Phi_F - \Phi_{F,p}}{1 - \Phi_{F,p}} \right)^\mu \quad (4.4)$$

Dabei sind κ_0 und μ jeweils Fitting-Parameter, und $\Phi_{F,p}$ beschreibt die numerisch ermittelte Perkolationsschwelle. Das Fitting wurde mittels *MATLAB*® durchgeführt, und das Ergebnis zeigt eine sehr hohe Güte bzw. eine sehr kleine Abweichung von den Messwerten. Nach dem beschriebenen Verfahren ergibt sich die Perkolationsschwelle bei einem CB-Gewichtsanteil von $\Phi_{F,p} \approx 2,4\%$ (in Abbildung 4.9 b) nähert sich die Fitting-Kurve asymptotisch dem Wert für $\Phi_{F,p}$). Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem in Abbildung 4.3 gekennzeichneten Bereich und den Erkenntnissen aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.5. Was auffällt, ist jedoch, dass der spezifische Widerstand durch die Zugabe von CB zunächst um bis zu zwei Größenordnungen ansteigt, bevor es zur Perkolation kommt. Dieser Effekt konnte durch Wiederholungsmessungen reproduziert werden und repräsentiert somit tatsächlich das Materialverhalten. Dieser Widerstandsanstieg lässt sich mit den bereits beschriebenen tiefen Haftstellen erklären (siehe Abbildung 2.28). Diese bilden sich um die leitfähigen CB-Partikel und verringern somit die Mobilität der Ladungsträger. Dieses Verhalten wird im Fazit in Kapitel 4.3 genauer beschrieben.

Einfluss der Temperatur und der elektrischen Feldstärke

Aus der zuvor ermittelten Perkulationskurve ergibt sich, dass für den Einsatz als Isolierstoff in einer Kabelmuffe eine CB-Konzentration kleiner 2 % infrage kommt, da das Material sonst zu leitfähig wird bzw. sich im Bereich der Perkolationsschwelle nur schwer einstellen lässt. Für den in Frage kommenden Bereich ist schließlich die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Temperatur sowie von der elektrischen Feldstärke von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle in Abbildung 4.9 a) dargestellten Füllstoffkonzentrationen $< 2\%$ bei für Kabelmuffen relevanten Temperaturen bis 90°C und für Feldstärken bis 20 kV/mm untersucht [Maz2013]. Der Übersicht halber sind in Abbildung 4.10 die Ergebnisse für das AC-LSR (0 %) sowie für CB-Gehalte von 0,75 % und 1,52 % repräsentativ dargestellt.

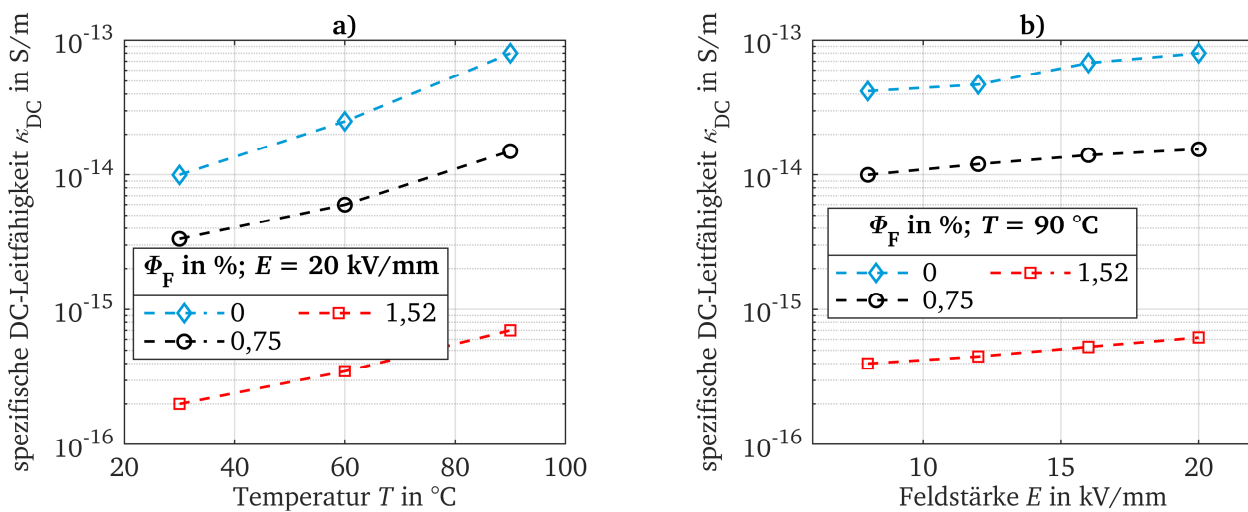


Abbildung 4.10: DC-Leitfähigkeit für verschiedene CB-Konzentrationen: a) in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Feldstärke von 20 kV/mm ; b) in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke bei einer Temperatur von 90°C

Wie zu erwarten steigt die spezifische DC-Leitfähigkeit mit der Temperatur an, und mit dem Arrhenius-Gesetz in Gleichung 2.13 kann die thermisch bedingte Aktivierungsenergie W_T abgeschätzt werden. Die bei einer Feldstärke von 20 kV/mm ermittelten Werte für W_T sind gemeinsam mit den Werten des Fitting-Parameters κ_{0T} in Tabelle 4.2 dargestellt (dunkelblaue Zeilen). Darüber hinaus können aus Gleichung 2.2 der Temperaturkoeffizient a sowie der Feldstärkekoeffizient b bestimmt werden. Die Ergebnisse für die beiden Koeffizienten a , b sowie für den Fitting-Parameter κ_0 sind ebenfalls in Tabelle 4.2 zusammengefasst (hellblaue Zeilen). Es sei angemerkt, dass der Temperaturkoeffizient a in diesem Fall für eine Feldstärke von 20 kV/mm und der Feldstärkekoeffizient b für eine Temperatur von 90 °C bestimmt wurden. Es ist deutlich erkennbar, dass die Aktivierungsenergie W_T durch die Zugabe des CB-Füllstoffs stark sinkt. Physikalisch bedeutet dies, dass der Ladungstransport eine geringere Abhängigkeit von der absoluten Temperatur besitzt, was auch durch den Temperaturkoeffizienten a bestätigt wird. Dieser Wert für die Aktivierungsenergie W_T ist nicht mit der Haftstellentiefe W_H zu verwechseln, die in Kapitel 5.3 bestimmt wird. Für alle Füllstoffkonzentration unterhalb von $\Phi_{F,p}$ ist erkennbar, dass die spezifische DC-Leitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich aufgrund des CB-Füllstoff stark sinkt.

Tabelle 4.2: Ermittelte therm. Aktivierungsenergien W_T für verschiedene CB-Konzentrationen unterhalb der Perkolationschwelle gemäß Gleichung 2.13 sowie Temperaturkoeffizienten a und Feldstärkekoeffizienten b gemäß Gleichung 2.2

CB-Konzentration Φ_F in %	0	0,5	0,75	1,075	1,25	1,52
Fitting-Parameter κ_{0T} in S/m	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-12}$	$9,8 \cdot 10^{-13}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
Aktivierungsenergie W_T in eV	0,37	0,33	0,29	0,29	0,23	0,22
Fitting-Parameter κ_0 in S/m	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$9,0 \cdot 10^{-16}$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$9,3 \cdot 10^{-17}$	$5,7 \cdot 10^{-17}$
Temperaturkoeffizient a in °C ⁻¹	0,031	0,024	0,021	0,019	0,018	0,018
Feldstärkekoeffizient b in mm/kV	0,064	0,042	0,038	0,037	0,037	0,036

In Abbildung 4.10 b) ist die spezifische Leitfähigkeit für verschiedene CB-Konzentrationen in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke bei einer Temperatur von 90 °C²⁵ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die spezifische DC-Leitfähigkeit nur schwach von der Feldstärke abhängt und keine ausgeprägte Nichtlinearität besitzt. Dies wird durch das Verhalten des Feldstärkekoeffizienten b in Tabelle 4.2 bestätigt.

4.2.2 Bestimmung der Permittivität und des dielektrischen Verlustfaktors

Da die Permittivität die elektrische Feldverteilung während transients Vorgänge beeinflusst, muss der Einfluss der CB-Konzentration auch auf diese dielektrische Kenngröße untersucht werden. Die Anforderungen zur Bestimmung der Permittivität und des dielektrischen Verlustfaktors sind in der DIN VDE 0303-4 festgelegt. Die Elektrodenanordnung und die Abmessungen entsprechen der in Abbildung 4.6 dargestellten Drei-Elektrodenanordnung mit Schutzring. Alle untersuchten Prüflinge haben eine Dicke von 1 mm, und es wurden wiederum Messing-Elektroden verwendet.

Einfluss der Frequenz

Zur Untersuchung der Frequenzabhängigkeit wurde das Messsystem SPECTANO 100 der Firma

²⁵ Aktuelle XLPE-Kabel haben eine max. Grenztemperatur von ca. 90 °C am Innenleiter. Eine Temperatur von 90 °C in der Muffenisolierung kann damit als Worst-Case-Szenario betrachtet werden.

OMICRON® verwendet. Dieses System ermöglicht die Bestimmung der komplexen Permittivität nach Gleichung 2.20 über einen sehr weiten Frequenzbereich von 5 μHz bis 5 kHz. Ein weiterer Vorteil dieses Systems liegt in der verkürzten Messdauer bei sehr niedrigen Frequenzen, da eine Messung sowohl im Frequenzbereich (*Frequency Domain Spectroscopy*, *FDS*) als auch im Zeitbereich (*Time Domain Spectroscopy*, *TDS*²⁶) möglich ist. Während eine Bestimmung der Permittivität für Frequenzen kleiner 1 mHz mittels FDS bereits mehrere Stunden bis zu einem Tag dauert, verkürzt sich die Messdauer durch die TDS auf wenige Minuten bis Stunden. Für eine genauere Beschreibung der Zusammenhänge beider Methoden wird auf [Sha2006] und [Liu2014] verwiesen. Für alle nachfolgenden Untersuchungen mit dem *SPECTANO 100* wurde eine Ausgangsspannung von 200 V (Scheitelwert der angelegten Wechselspannungsamplitude) verwendet und der Frequenzbereich von 0,2 mHz bis 5 kHz untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 zusammengefasst.

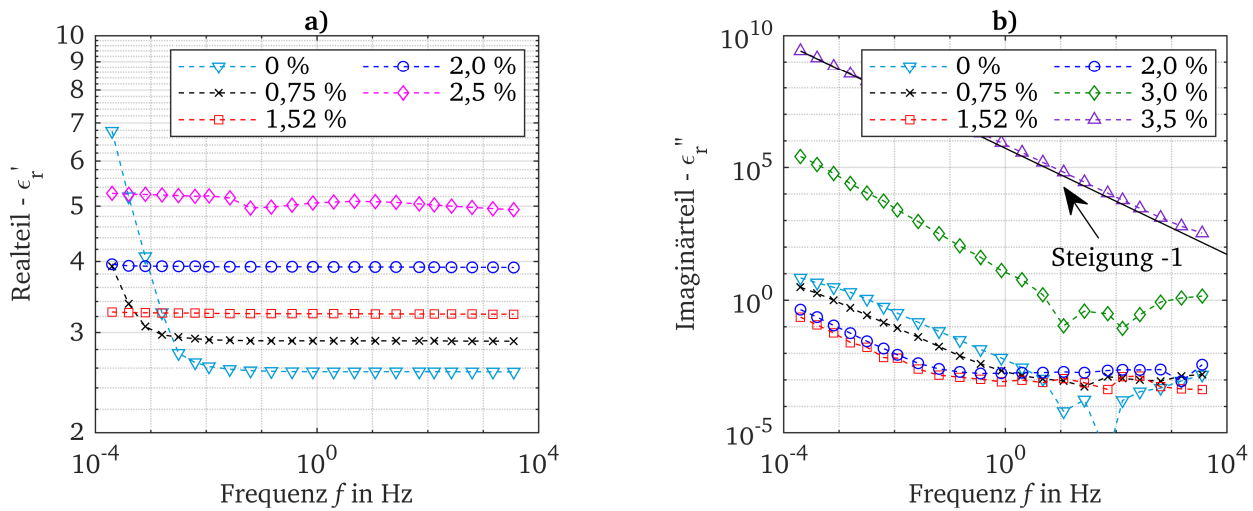


Abbildung 4.11: a) Realteil der komplexen relativen Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene CB-Konzentrationen; b) Imaginärteil (für die Graphen im unteren Bereich gilt die Legende aus a)); Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Spannung von 200 V (Scheitelwert) durchgeführt

In Abbildung 4.11 sind der Realteil ϵ'_r (a) und der Imaginärteil ϵ''_r (b) der komplexen relativen Permittivität nach Gleichung 2.20 dargestellt. Die Untersuchungen wurden in einem geschlossenen Prüfgefäß bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von $rF < 20\%$ durchgeführt. Der Realteil der relativen Permittivität ist für CB-Konzentrationen von 0 % bis 2,5 % dargestellt, und es ist ein genereller Anstieg von ϵ_r zu erkennen. Für Frequenzen größer 10 mHz ist das Verhalten der relativen Permittivität durch die zusätzlichen Grenzflächenpolarisationen zwischen den CB-Partikeln und der LSR-Matrix zu erklären. Durch die weitere Zugabe von CB erhöht sich die effektive Grenzfläche (oder auch Interzone, siehe Kapitel 2.5), was wiederum zu einer stärkeren Gesamtpolarisation im Material und dadurch zum Anstieg der relativen Permittivität führt. Für Frequenzen kleiner 10 mHz ist zu beobachten, dass beim ungefüllten LSR die relative Permittivität zu steigen beginnt. Dieser Effekt tritt bei niedrigen Frequenzen auf und ist auf die sog. *Elektrodenpolarisation* (siehe Kapitel 2.6) zurückzuführen [Ser2009]. Aufgrund der niedrigen Frequenzen können die Ladungsträger im Material dem äußeren elektrischen Feld folgen und bilden, je nach Polarität des äußeren Wechselfeldes, eine Grenzflächenladung an den Elektroden aus. Dadurch erhöht sich die Gesamtpolarisation innerhalb des Prüflings, und die Permittivität steigt. Interessant ist die Tatsache, dass dieser Anstieg bei steigendem CB-Gehalt abflacht und ab einer CB-

²⁶ Die Methode der TDS beruht auf der Bestimmung der Polarisations- und Depolarisationsströme mit anschließender Transformation in den Frequenzbereich. Durch einen Fitting-Algorithmus können anschließend die dielektrischen Kenngrößen ermittelt werden [Liu2014].

Konzentration von 1,52 % nicht mehr vorhanden ist. Dies lässt sich mit dem Anstieg des spezifischen Widerstands im unterperkolativen Bereich erklären (siehe Abbildung 4.9). Die Ausprägung der Elektrodenpolarisation ist maßgeblich von der Beweglichkeit der Ladungsträger im Material abhängig (diese müssen dem Wechselfeld folgen können), welche durch die Zugabe des Nanofüllstoffs reduziert wird. Die CB-Partikel bilden tiefe Haftstellen, welche die Ladungsträger daran hindern, dem äußeren Wechselfeld zu folgen. Durch die Zugabe von nanoskaligem CB wird also die Ladungsträgerbeweglichkeit reduziert, was sich im Realteil der Permittivität als verringerte Elektrodenpolarisation bemerkbar macht.

Der Imaginärteil ε_r'' in Abbildung 4.11 b) zeigt für Frequenzen größer 1 Hz und für Füllstoffkonzentrationen kleiner 2,5 % keine großen Unterschiede. Für kleiner werdende Frequenzen steigt ε_r'' an, bis die Steigung bei sehr kleinen Frequenzen einem Wert von -1 entspricht. Wie bereits in Gleichung 2.22 beschrieben, wird dieser Anstieg durch die spezifische DC-Leitfähigkeit des Materials bestimmt. Dabei gilt, dass für hochohmige Materialien der Anstieg erst bei sehr niedrigen Frequenzen auftritt, während dieser Effekt mit steigender Leitfähigkeit bereits bei höheren Frequenzen dominiert, wie es für eine CB-Konzentration von 3,0 % und 3,5 % zu beobachten ist. Oberhalb der Perkolationsschwelle von 2,5 % steigt der Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität schlagartig an, und für eine CB-Konzentration von 3,5 % dominiert die spezifische Leitfähigkeit über den gesamten Frequenzbereich. Bei näherem Betrachten von ε_r'' für Frequenzen kleiner 10 mHz fällt auf, dass ε_r'' durch die Zugabe von CB zunächst sinkt und ab einer CB-Konzentration von 2,5 % schlagartig ansteigt. Dieses Verhalten deckt sich mit den Beobachtungen aus der Perkulationskurve in Abbildung 4.9 und dem Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit und dem Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität nach Gleichung 2.20.

Einfluss der Temperatur und Feldstärke

Um den Einfluss der Temperatur und der elektrischen Feldstärke auf die relative Permittivität und den Verlustfaktor zu untersuchen, wurde erneut die Drei-Elektrodenanordnung verwendet. Da das *SPECTANO 100* jedoch nicht für hohe Feldstärken ausgelegt ist, wurde das Verlustfaktor- und Kapazitätsmesssystem *MI 600* der Firma *OMICRON*® verwendet. Während der Verlustfaktor unabhängig von der Elektroden- und Prüflingsgeometrie ist, muss die relative Permittivität aus der gemessenen Kapazität C_{mess} und der Vakuumkapazität C_0 der Elektrodenanordnung berechnet werden (vgl. Gleichung 4.5).

$$\varepsilon_r = \frac{C_{\text{mess}}}{C_0} \quad \text{mit} \quad C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A_{\text{eff}}}{d} \quad (4.5)$$

Für die Elektrodenanordnung in Abbildung 4.6 und eine Prüflingsdicke von $d = 1$ mm ergibt sich nach Gleichung 4.5 eine Vakuumkapazität von $C_0 \approx 3,37$ pF. Die Messergebnisse für eine Feldstärke von $E_{\text{rms}} = 2$ kV/mm und $f = 50$ Hz sind in Abbildung 4.12 für verschiedene Temperaturen dargestellt. In Abbildung 4.12 a) ist die relative Permittivität ε_r in Abhängigkeit der CB-Konzentration dargestellt. Im Bereich unterhalb der Perkolationsschwelle ist zunächst nur ein leichtes Ansteigen zu erkennen, bevor ε_r ab einer Konzentration von 2,5 % schlagartig ansteigt. Eine Abhängigkeit von der Temperatur ist nur in sehr geringem Maß vorhanden. Dabei sinkt die relative Permittivität leicht mit steigender Temperatur, was mit der Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld zu begründen ist. Die erhöhte thermische Energie der Dipole wirkt einer vollständigen Ausrichtung im elektrischen Feld entgegen. Die thermische Energie strebt dabei stets eine Gleichverteilung aller Richtungen an, d. h. eine ungeordnete Dipolausrichtung ist energetisch günstiger [Kao2004], [Fin2015].

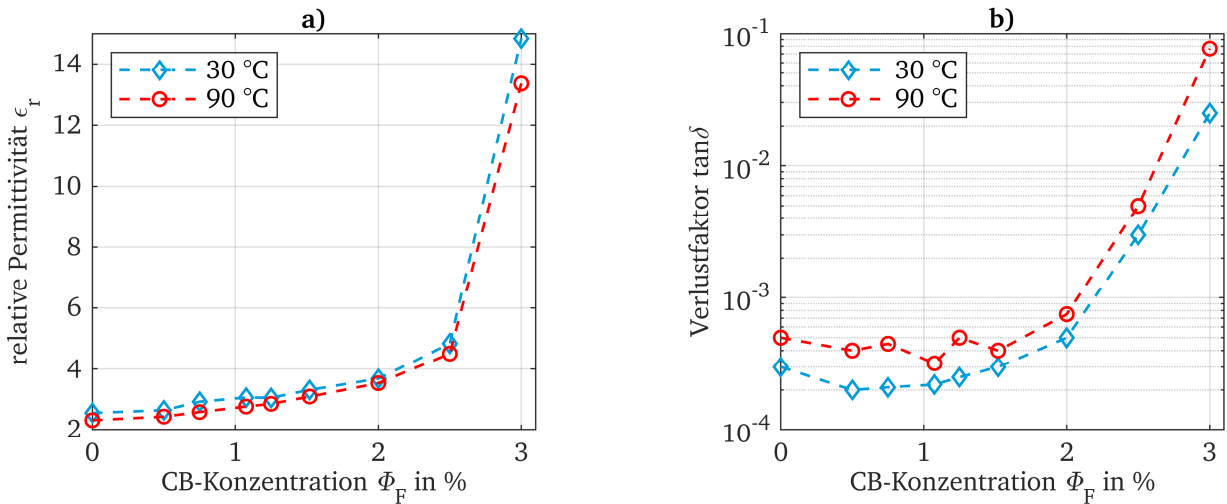


Abbildung 4.12: Permittivität (a) und Verlustfaktor (b) in Abhängigkeit der CB-Konzentration für verschiedene Temperaturen und $E_{rms} = 2 \text{ kV/mm}$, $f = 50 \text{ Hz}$

Es sei angemerkt, dass sich die in Abbildung 4.12 a) dargestellten relativen Permittivitäten nicht von den mit dem *SPECTANO 100* gemessenen Permittivitäten in Abbildung 4.11 a) bei $f = 50 \text{ Hz}$ unterscheiden. Die Ergebnisse konnten somit durch zwei verschiedene Messsysteme verifiziert werden.

Ähnlich wie bei der Permittivität zeigt sich in Abbildung 4.12 b) ein vergleichbares Temperaturverhalten des Verlustfaktors $\tan\delta$. Für 30 °C beträgt der Verlustfaktor für das ungefüllte LSR etwa $5 \cdot 10^{-4}$ und bleibt annähernd konstant bis zu einer Füllstoffkonzentration von 2,0 %. Im Bereich der Perkolationsschwelle steigt der Verlustfaktor um eine Größenordnung auf etwa $5 \cdot 10^{-3}$ an und erreicht im überperkolativen Bereich sogar Werte von bis zu 10^{-1} . Da der Verlustfaktor nach Gleichung 2.21 linear mit der spezifischen DC-Leitfähigkeit zusammenhängt, führt dies zu dem beobachteten Anstieg für hohe CB-Konzentrationen oberhalb der Perkolationsschwelle. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die relative Permittivität ϵ_r sowie der Verlustfaktor $\tan\delta$ für CB-Konzentrationen unterhalb der Perkolationsschwelle nur sehr geringfügig durch den Füllstoff beeinflusst sind.

Abschließend wird der Einfluss der elektrischen Feldstärke untersucht. Dabei wird stets der Effektivwert (engl.: *root mean square*, rms) der Feldstärke angegeben. In Abbildung 4.13 a) ist die relative Permittivität ϵ_r in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke E_{rms} für verschiedene Temperaturen und exemplarisch für eine CB-Konzentration von 0 % und 1,52 % dargestellt. Wie bereits in Abbildung 4.12 a) beschrieben, sinkt die relative Permittivität mit steigender Temperatur leicht, während sie mit steigender Füllstoffkonzentration leicht ansteigt. Eine dominante Feldstärkeabhängigkeit für ϵ_r ist jedoch nicht zu beobachten. Die relative Permittivität steigt zwar mit steigender Feldstärke leicht an, jedoch hat dies keine technische Relevanz. Darüber hinaus ist kein nichtlineares Verhalten bis zu einer Feldstärke von $E_{rms} = 20 \text{ kV/mm}$ zu erkennen. Dieses Verhalten ist generell für alle Füllstoffkonzentrationen bis 2,5 % zu beobachten. Eine Bestimmung der relativen Permittivität und des Verlustfaktors bei noch höheren CB-Konzentrationen war für Feldstärken $E_{rms} > 20 \text{ kV/mm}$ nicht mehr möglich, da dies bei einigen der Prüflingen zum Durchschlag führte.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Perkolationsschwelle der Permittivität mit derjenigen der spezif. Leitfähigkeit sehr gut übereinstimmt. Die Perkolationsschwelle liegt auch im Fall der Permittivität bei etwa 2,4 %. Für CB-Konzentrationen unterhalb der Perkolationsschwelle ist zudem eine sehr geringe Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der Permittivität sowie des Verlustfaktors vorhanden.

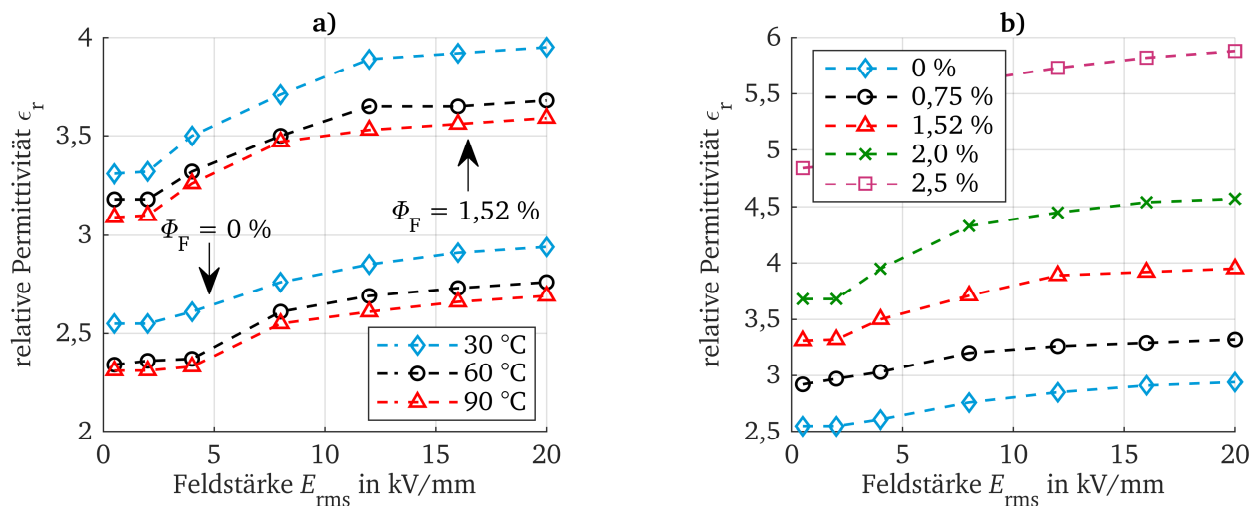


Abbildung 4.13: Permittivität in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke (Effektivwert): a) Einfluss der Temperatur bei $f = 50$ Hz; b) Einfluss der CB-Konzentration bei $f = 50$ Hz und $T = 30$ °C

4.2.3 Bestimmung der DC-Durchschlagfestigkeit

In diesem Abschnitt wird das experimentelle Vorgehen zur Bestimmung der Durchschlagfestigkeit unter Gleichspannungsbeanspruchung erläutert. Zunächst wird auf die wichtigsten Eigenschaften des verwendeten Versuchsaufbaus eingegangen.

Versuchsaufbau

Zur Ermittlung der DC-Durchschlagfestigkeit wurde nach IEC 60243-2 vorgegangen, die verschiedene Verfahren für Durchschlagsversuche unter Gleichspannung beschreibt. Der realisierte Versuchsaufbau besteht aus einer einstufigen Gleichrichterschaltung, vgl. Abbildung 4.14. Über einen Stelltransformator wird die Netzspannung auf einen Prüftransformator gegeben, der ausgangsseitig eine maximale Spannung von $U_{rms} = 100$ kV bereitstellt. Über eine Diode D_1 und einen Glättungskondensator mit $C_G = 10$ nF kann schließlich eine maximale Gleichspannung von 140 kV erzeugt werden. Dabei ist die Welligkeit (der sog. *Ripple-Faktor*) der Gleichspannung kleiner 1 %. Über einen Serienwiderstand $R_1 = 1$ M Ω , der zur Strombegrenzung und zur Energieaufnahme im Durchschlagsmoment dient, wird die Gleichspannung an den Silikonprüfling angelegt. Die angelegte Prüfspannung wird mit einem ohmsch-kapazitiven Spannungsteiler des Typs VD-150 der Firma North Star mit einem Teilverhältnis von 10000:1 gemessen.

Für Elastomere wird in IEC 60243-1 eine unsymmetrische Elektrodenanordnung (Kugel-Platte) empfohlen. Die Maße und Rundungsradien sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Um Seitenüberschläge bzw. Gleitentladungen an den Prüflingen zu vermeiden, wird die Elektrodenanordnung samt Prüfling in das Isolieröl *Shell Diala S3 ZX-I Dried* eingetaucht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Elektroden direkt in das zu prüfende Silikon einzugießen. Dieses Verfahren ist jedoch sehr zeitintensiv, und in der Regel muss für jeden Prüfling eine neue Elektrodenanordnung angefertigt werden. Es sei angemerkt, dass die Durchschlagfestigkeit für eingegossene Elektroden im Allgemeinen höher ist, im Vergleich zu den hier verwendeten, aufgesetzten Elektroden in Isolieröl [Lam2017].

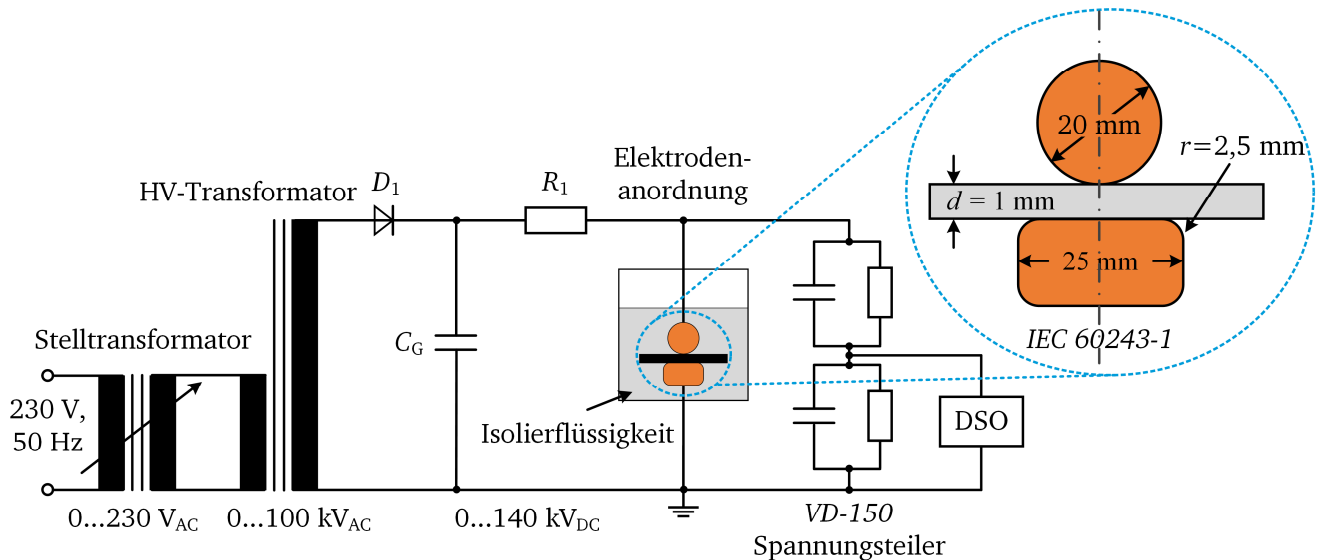


Abbildung 4.14: Versuchsaufbau zur Bestimmung der DC-Durchschlagfestigkeit mit Elektrodengeometrie nach IEC 60243-1, nach [Küc2018*]

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Prüflingsdicke, die einen sehr großen Einfluss auf die Durchschlagfestigkeit besitzt. In den durchgeführten Messungen wurden Prüflinge mit einer Dicke von 1 mm und einem Durchmesser von 45 mm verwendet. Als Kugelelektrode wurde eine Messingkugel mit einem Gewicht von etwa 30 g auf die Silikonprobe ohne zusätzliches Anpressen aufgelegt. Aufgrund des geringen Gewichts der Messingkugel kann von einer konstanten Prüflingsdicke von 1 mm ausgegangen werden.

Einfluss des Umgebungsmediums

Da die Prüflinge in einem Isolieröl geprüft wurden, musste sichergestellt werden, dass die Isolierflüssigkeit keinen Einfluss auf das LSR hat. Dazu wurde das Ölaufnahmevermögen durch eine Messung der Massenzunahme von jeweils 1 mm dicken Prüflingen untersucht. Die Prüflinge wurden im Isolieröl gelagert und zu definierten Zeitpunkten untersucht. Bei jeder Massenbestimmung wurden die Prüflinge zunächst mit Isopropanol gereinigt und anschließend mit einer Feinwaage des Typs *Sartorius CPA124S* mit einer Auflösung von 0,1 mg gewogen. In Abbildung 4.15 sind exemplarisch die Ergebnisse der Massenbestimmung über eine Gesamtdauer von 94 Stunden für verschiedene Füllstoffkonzentrationen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich nach etwa zehn Stunden ein stationärer Zustand einstellt und kein weiteres Öl in das Silikon eindringt, da es bereits gesättigt ist. Es fällt auf, dass mit steigender CB-Konzentration mehr Öl vom Prüfling aufgenommen wird. Dies lässt sich mit den vorhandenen Grenzflächen zwischen den CB-Partikeln und der LSR-Matrix erklären. Das Öl kann aufgrund der Kapillarwirkung leichter in die Zwischenräume innerhalb der Grenzschicht eindringen. Es ist zwar generell eine hohe Massenzunahme von bis zu 40 % vorhanden, jedoch haben die Prüflinge während der eigentlichen Durchschlaguntersuchung maximal 30 Sekunden Kontakt mit dem Isolieröl. Bei genauerer Betrachtung in Abbildung 4.15 b) wird deutlich, dass die Massenzunahme in diesem Bereich $< 1\%$ ist und vernachlässigt werden kann.

Aus den zuvor genannten Beobachtungen wurde zur Spannungssteigerung der sog. *Short-time (rapid-rise)* – Test aus der Norm *IEC 60243-1* verwendet. Dabei wird die Gleichspannung möglichst linear von

Null bis zum Durchschlag gesteigert. Die Steigerungsrate wird dabei so gewählt, dass der Durchschlagprozess innerhalb von 10 bis 20 Sekunden eintritt. Nach ersten Messungen wurde für die folgenden Untersuchungen eine konstante Steigerungsrate von 4 kV/s gewählt.

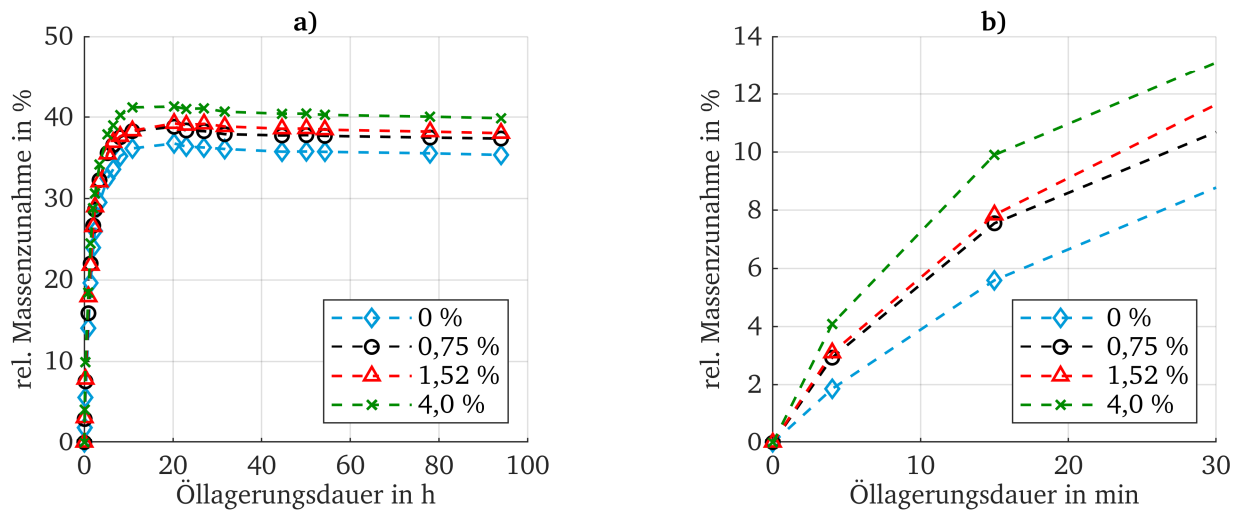


Abbildung 4.15: Relative Massenzunahme der LSR-Prüflinge mit unterschiedlicher CB-Konzentration: a) über eine Gesamtdauer von 94 h; b) vergrößerter Ausschnitt über 30 min

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Durchschlaguntersuchung an LSR mit verschiedenen CB-Konzentrationen ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Der Übersicht wegen sind hier nicht alle untersuchten CB-Konzentrationen gezeigt. Es wurden jeweils zehn Proben für jede CB-Konzentration untersucht und die Ergebnisse in ein *Weibull-Diagramm* eingetragen, da die Weibull-Verteilung besonders für die Beschreibung von Durchschlagvorgängen geeignet ist. Für weitere Details zu den statistischen Grundlagen dieser Verteilung wird auf [Küc2017] verwiesen.

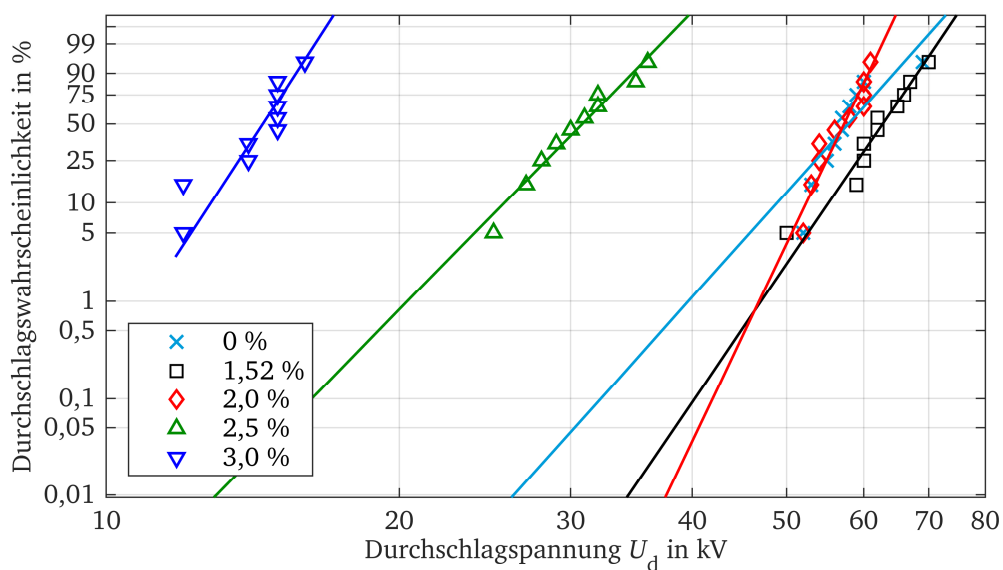


Abbildung 4.16: Weibull-Verteilung der Durchschlagspannung für verschiedene CB-Konzentrationen (Prüflingsdicke 1 mm). Die durchgezogenen Linien beschreiben dabei jeweils den Weibull-Fit der Messpunkte. Mit der angegebenen Achsenskalierung lässt sich die Weibull-Verteilung als Gerade darstellen

In Abbildung 4.16 ist zusätzlich zu den jeweils gemessenen Spannungswerten der Weibull-Fit als durchgezogene Linie dargestellt. Die gemessenen Durchschlagspannungen lassen sich dabei sehr gut durch eine Weibull-Verteilung beschreiben, was eine weitere Verwendung der Weibull-Geraden erlaubt. Es ist zu erkennen, dass die Durchschlagspannung zunächst leicht ansteigt und für CB-Konzentration größer 2 % wieder stark abnimmt. Dieses Phänomen passt zu dem beobachteten Perkolationsverhalten der spezifischen Leitfähigkeit sowie der Permittivität (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.2). Für eine genauere Beschreibung des Durchschlagverhaltens in Abhängigkeit der CB-Konzentration ist es üblich, den sog. $U_{d,50}$ – Wert (50 % Wahrscheinlichkeit für einen Durchschlag) zu bestimmen.

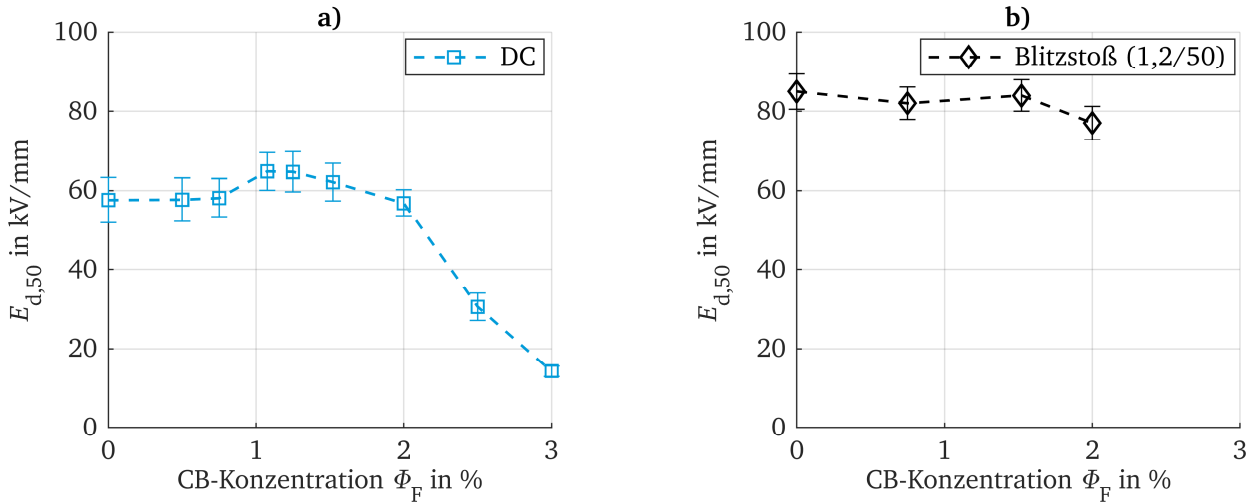


Abbildung 4.17: Durchschlagfestigkeit (50 %-Werte) in Abhängigkeit der CB-Konzentration für 1 mm-Prüflinge: a) Für Gleichspannung; b) Für Blitzstoßspannung mit positiver Polarität (1,2/50)

Im unterperkolativen Bereich in Abbildung 4.17 a) ist eine leichte Steigerung der Durchschlagfestigkeit $E_{d,50}$ zu beobachten. Während das ungefüllte AC-LSR eine Festigkeit von 57 kV/mm besitzt, steigt dieser Wert für eine CB-Konzentration von 1,25 % auf ca. 65 kV/mm an. Dies entspricht einer Festigkeitssteigerung von 14 %. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens ist die Ausbildung von *Homocharges* vor der Kathode, die zu einer Feldabsenkung direkt vor der Elektrode führen (siehe Abbildung 4.18). Durch diese Feldabsenkung können nun keine weiteren Elektronen aus der Kathode injiziert werden. Diese Reduzierung von frei verfügbaren Elektronen führt letztlich zu einer Steigerung der Durchschlagfestigkeit [Wan2016]. Dieser Zusammenhang lässt sich mathematisch durch Gleichung 4.6 beschreiben.

$$E_{\text{ges}} = \frac{U}{d} - E_i \quad \text{mit} \quad E_i = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(1 - \frac{x_0}{d}\right) \quad (4.6)$$

Dabei beschreibt E_{ges} die resultierende Gesamtfeldstärke aufgrund der Raumladungen, σ die Flächenladungsdichte im Schwerpunkt der eigentlichen Raumladungsdichte (siehe Abbildung 4.18), deren räumliches Zentrum an der Stelle x_0 ²⁷ angenommen wird. Diese Modellvorstellung beruht jedoch darauf, dass die Ladungsträger genügend Zeit haben, sich vor der Kathode anzusammeln.

²⁷ Laut [Win1977] führt diese Annahme einer diskreten Raumladungsschicht an der Stelle x_0 zu keinem Fehler bei der Bestimmung der Feldverteilung innerhalb des Prüflings.

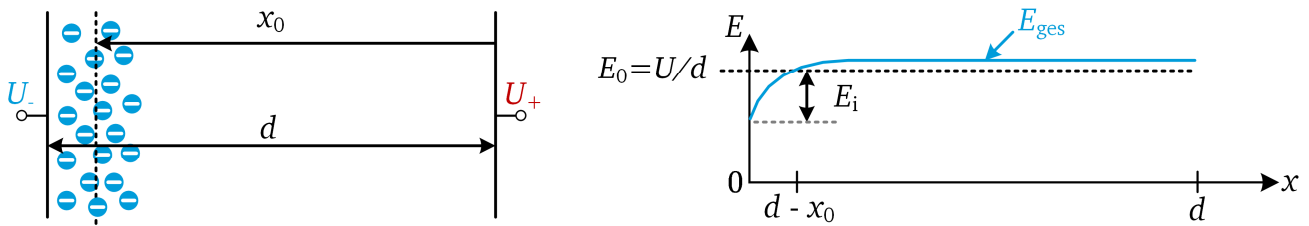


Abbildung 4.18 Feldabsenkung durch Homocharges zur Erklärung der erhöhten Durchschlagfestigkeit in Abbildung 4.17 a)

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden unter den gleichen Bedingungen für bestimmte CB-Konzentrationen Durchschlagsversuche mit einer 1,2/50 – Blitzstoßspannung mit positiver Polarität durchgeführt. Dabei wurden wiederum jeweils zehn Proben für jede CB-Konzentration untersucht und die Scheitelwerte der Stoßspannung stufenweise bis zum Durchschlag gesteigert. Aus den so ermittelten Durchschlagswerten wurde für jede CB-Konzentration ein arithmetischer Mittelwert ermittelt. In Abbildung 4.17 b) sind die Ergebnisse dieser Untersuchung für verschiedene Füllstoffkonzentration bis zur Perkolationsschwelle dargestellt. Die Überlegung ist dabei, dass bei einer Blitzstoßspannung mit einem sehr schnellen Anstieg im Mikrosekundenbereich keine *Homocharges* aufgebaut werden können. Somit sollte keine Steigerung in der Festigkeit durch die Zugabe von CB vorhanden sein. Wie erwartet, steigt die Festigkeit nicht an, sondern zeigt einen eher konstanten Verlauf bzw. eine etwas fallende Tendenz. Es ist zu beobachten, dass die Impulsspannungsfestigkeit nur geringfügig höher ist als die DC-Durchschlagfestigkeit. Dies liegt daran, dass die DC-Durchschlagfestigkeit bei einer relativ hohen Spannungsänderungsrate von 4 kV/s durchgeführt wurde und dadurch höher ausfällt als bei einer Dauerbelastung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die DC-Durchschlagfestigkeit von LSR durch die Zugabe von CB für Konzentrationen bis zu 2 % nicht vermindert wird bzw. sogar eine leichte Steigerung bis zu einer CB-Konzentration von 1,25 % erkennbar ist. Es existiert bisher keine Norm, die einen Mindestwert für die Durchschlagfestigkeit von Isolierstoffen in Kabelmuffen festlegt. In [EPR2004] wird für typische Kabelisoliermaterialien, wie zum Beispiel XLPE, eine mittlere Beanspruchung von etwa 15 kV/mm angegeben. Der hier bestimmte Wert im Bereich von 60 kV/mm liegt weit darüber.

4.3 Fazit und Diskussion der grundlegenden Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der grundlegenden dielektrischen Charakterisierung aus Kapitel 4.1 und 4.2 nochmal zusammengefasst und diskutiert. Da der Verbundstoff aus LSR und CB als Isolierstoff in einer Kabelmuffe eingesetzt werden soll, sind auch nur Füllstoffkonzentrationen unterhalb der Perkolationsschwelle Teil der tiefergehenden Untersuchungen. Abschließend werden die Beobachtungen anhand einer Modellvorstellung erläutert.

Der verwendete CB-Füllstoff ist an seiner Oberfläche aufgrund von Carboxylgruppen (COOH) negativ geladen. Dies konnte durch die Bestimmung des Zeta-Potentials nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4.1). Darüber hinaus wurde anhand von REM-Aufnahmen ein Primärpartikeldurchmesser von ungefähr 40 nm bestimmt (siehe Abbildung 4.2). Der Nanofüllstoff ist in der LSR-Matrix bis zu einer CB-Konzentration von ca. 1,25 % gut dispergiert. Ab einer CB-Konzentration von 2 % bilden sich elliptische Aggregate mit einer Größe von etwa 100 nm bis 500 nm, welche in der Matrix noch gut verteilt sind. Wird der CB-Anteil auf 4 % gesteigert, so bilden sich elliptische Aggregate mit einer Größe von ca. 1 µm, welche

kettenförmige Agglomerate ausbilden, die den gesamten Prüfling überbrücken (siehe Abbildung 4.5). Anhand dieser REM-Aufnahmen liegt die Perkolationsschwelle im Bereich zwischen 2 % und 4 %.

Die Bestimmung des spezifischen Volumenwiderstands für verschiedene CB-Konzentrationen zeigt wie zu erwarten, ein Perkulationsverhalten, wobei der Verbundstoff bei steigender CB-Konzentration leitfähiger wird. Durch die Anwendung eines Kurven-Fittings konnte daraus eine Perkolationsschwelle von 2,4 % bestimmt werden. Im unterperkolativen Bereich fällt vor allem auf, dass der spezifische elektrische Widerstand mit zunehmendem Füllstoffgehalt um bis zu zwei Größenordnungen ansteigt, bevor die Perkolationsschwelle erreicht wird (siehe Abbildung 4.9). Dies deutet auf die Präsenz von tiefen Haftstellen hin, bedingt durch den CB-Füllstoff. Des Weiteren ist eine nur geringe Temperatur- sowie Feldstärkeabhängigkeit der spezifischen DC-Leitfähigkeit im Bereich unterhalb der Perkolationsschwelle vorhanden (siehe Abbildung 4.10). Darüber hinaus sinkt die Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit der spezifischen elektrischen Gleichstromleitfähigkeit durch das Hinzufügen des CB-Füllstoffs (siehe Tabelle 4.2).

Bei der Bestimmung der komplexen relativen Permittivität ist anhand der Kurvenverläufe des Realteils ϵ_r' eine dominante Elektrodenpolarisation zu erkennen, welche mit steigender CB-Konzentration abnimmt. Dieser Effekt kann mit dem steigenden spezifischen elektrischen Widerstand erklärt werden, da durch die CB-Partikel tiefe Haftstellen erzeugt werden, welche freie Ladungsträger einfangen und dadurch die Ladungsträgermobilität verringern. Der zur Elektrodenpolarisation benötigte Transport der Ladungsträger wird somit erschwert. Im Imaginärteil der relativen Permittivität ϵ_r'' ist mit steigender Füllstoffkonzentration, anhand der Steigung von -1, eine dominante DC-Leitfähigkeit zu beobachten (siehe Abbildung 4.11). Dieses Verhalten beruht auf dem Einfluss der DC-Leitfähigkeit nach Gleichung 2.20 und 2.22. Der dielektrische Verlustfaktor $\tan\delta$ sowie die relative Permittivität ϵ_r haben unterhalb der Perkolationsschwelle ebenfalls nur eine sehr geringe Temperatur- und Feldstärkeabhängigkeit (siehe Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13).

Zur Übersicht wird das Verhalten anhand von Abbildung 4.19 beschrieben. Dort sind die Perkulationskurven für die bisher untersuchten dielektrischen Eigenschaften des spezifischen Volumenwiderstands ρ_{DC} , der relativen Permittivität ϵ_r und der DC-Durchschlagfestigkeit $E_{d,50}$ gemeinsam dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Perkolationsschwelle bei allen dielektrischen und elektrischen Eigenschaften bei einer sehr ähnlichen Füllstoffkonzentration liegt (siehe grauer Balken in Abbildung 4.19).

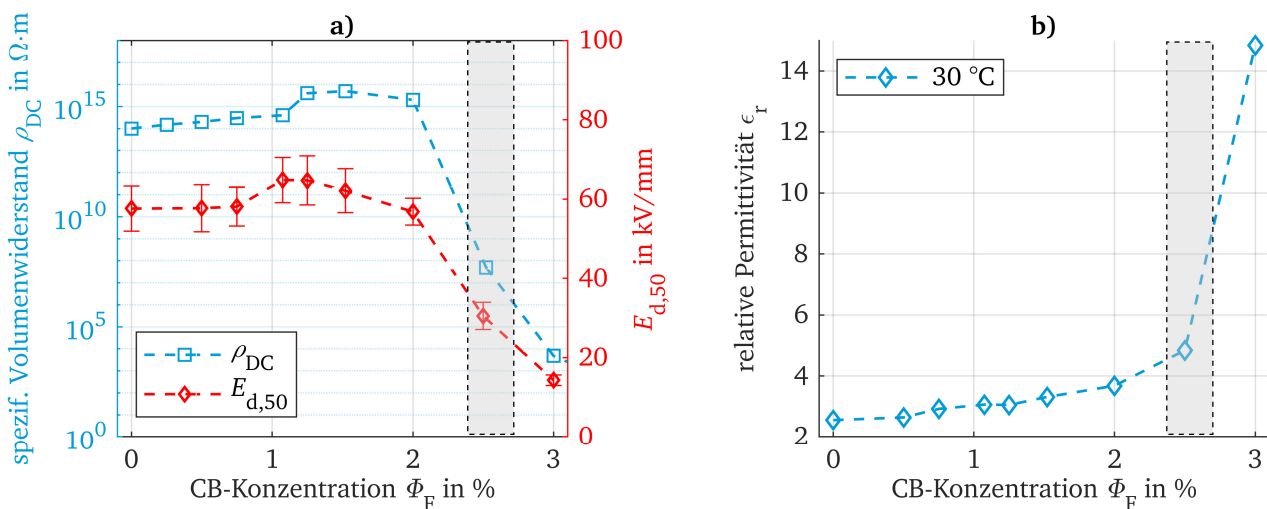


Abbildung 4.19: Bereich der Perkolationsschwelle: a) Für den spezifischen Volumenwiderstand und der DC-Durchschlagfestigkeit; b) Für die relative Permittivität

Die Durchschlagfestigkeit bzw. die Durchschlagfeldstärke wurde aus den Durchschlagspannungen und der Prüflingsdicke von 1 mm bestimmt. Der prinzipielle Kurvenverlauf der Durchschlagfestigkeit $E_{d,50}$ entspricht dem Verlauf des spezifischen Widerstands ρ_{DC} . Für das AC-LSR ergibt sich eine Festigkeit von 57 kV/mm, die als Referenzwert angesehen werden kann, da dieses AC-Material bereits erfolgreich in HVAC-Kabelmuffen eingesetzt wird. Ab einer Füllstoffkonzentration von etwa 1 % steigt die Festigkeit um etwa 14 % auf 65 kV/mm an. In [Wan2016] wurde dieses Phänomen an LDPE mit nanoskaligem Aluminiumoxid (Al_2O_3) beobachtet und ebenfalls mit einer Feldabschwächung vor der Kathode durch *Homocharges* begründet (siehe Abbildung 4.18). Darüber hinaus lag in [Wan2016] ebenfalls ein leichter Anstieg des spezifischen Widerstands von LDPE mit steigendem Füllstoffanteil vor und wurde mit den tieferen Haftstellen begründet.

Modellvorstellung

Zum besseren Verständnis der bisherigen Ergebnisse soll an dieser Stelle eine Modellvorstellung präsentiert werden (siehe Abbildung 4.20). Passend zu den Beobachtungen aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.5 sind die CB-Strukturen und die dazugehörigen Potentialverläufe im Bereich der Interzonen schematisch dargestellt. Als dominierender Ladungstransport wird eine Haftstellenleitung durch hopping-Prozesse (Hüpfprozesse) vorausgesetzt (vgl. Kapitel 2.4.3 und 2.5).

Im Fall a) sind zwar keine CB-Füllstoffe vorhanden, jedoch existieren bereits flache Haftstellen aufgrund anderer Bestandteile des LSR, wie z. B. Kieselsäure oder Platin als Vernetzungskatalysator. Die flachen Haftstellen mit der energetischen Tiefe $W_{H,f}$ können von den Elektronen durch das äußere elektrische Feld und ihre thermische Energie leicht überwunden werden, um die benachbarte Vakanz bzw. freie Haftstelle zu besetzen. Dadurch stehen insgesamt mehr freie Ladungsträger zum Ladungstransport zur Verfügung.

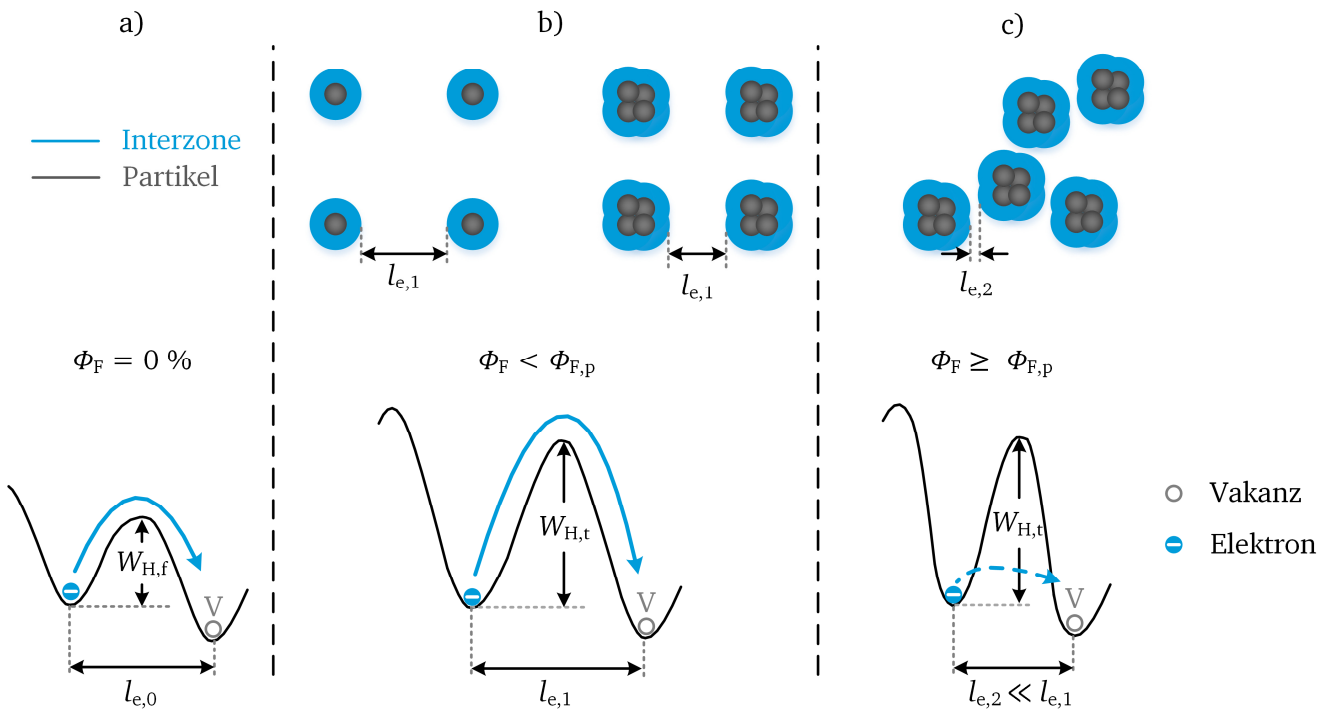


Abbildung 4.20: Modellvorstellung zur Erklärung des erhöhten elektrischen Widerstands und der erhöhten Durchschlagfestigkeit: a) Flache Haftstelle $W_{H,f}$ in AC-LSR; b) Tiefe Haftstellen $W_{H,t}$ durch CB; c) Perkolation durch Überlappen der Interzonen bzw. durch Tunnelprozesse

Aufgrund der großen Distanz $l_{e,0}$ zwischen diesen flachen Haftstellen, bedingt durch die Unregelmäßigkeit der chemischen Verunreinigungen, ist das ungefüllte LSR trotzdem hochohmig mit einem spezifischen Widerstand von ca. $10^{14} \Omega\text{m}$.

Je nach CB-Konzentration bilden sich unterschiedliche CB-Strukturen im Silikon aus. Im Bereich unterhalb der Perkolationsschwelle $\Phi_{F,p}$ sind die Primärpartikel bis zu einer CB-Konzentration von etwa 1,25 % monodispersiert. Für höhere Füllstoffkonzentrationen bis zu 2 % bilden sich schließlich Aggregate mit einer Größe von etwa 100...500 nm, welche noch recht gut in der LSR-Matrix verteilt sind. Aufgrund der CB-Partikel bilden sich nun Interzonen aus, die aufgrund der veränderten Polymerstruktur (z. B. eine höhere Kristallinität im Übergangsbereich, siehe Kapitel 2.5.2) und der induzierten Dipole (siehe Kapitel 2.5.3) tiefe Haftstellen für Ladungsträger darstellen. Gefangene Ladungsträger müssen nun eine höhere Potentialbarriere mit der energetischen Tiefe $W_{H,t}$ überwinden, um am Ladungstransport teilnehmen zu können. Aufgrund der tiefen Haftstellen sinkt die Ladungsträgermobilität und somit auch die spezifische DC-Leitfähigkeit, bzw. der spezifische Widerstand steigt. Bzgl. der DC-Durchschlagfestigkeit führt die verringerte Anzahl an freien Ladungsträgern ebenfalls zu einer Erhöhung. Dieser Zusammenhang kann in Anlehnung an [Art1996] für den Bereich unterhalb der Perkolationsschwelle mit Gleichung 4.7 beschrieben werden.

$$E_{d,HS} = \frac{W_H}{e \cdot l_e} \quad (4.7)$$

Dabei beschreibt $E_{d,HS}$ die Durchschlagfestigkeit aufgrund von Haftstellen, e ist die Elementarladung, l_e die längste freie Weglänge zwischen den Haftstellen bzw. Interzonen und W_H die Haftstellentiefe. Für den Fall b) in Abbildung 4.20 ist zu erkennen, dass die mittlere freie Weglänge bei einem Anstieg der Füllstoffkonzentration sinkt. Die Elektronen können somit nicht genug Energie zwischen den Haftstellen aufnehmen, um auf ihrem Weg weitere Elektronen zu befreien. Somit führen tiefere Haftstellen sowie höhere Füllstoffkonzentrationen zu einer höheren DC-Durchschlagfestigkeit. Für CB-Konzentrationen oberhalb der Perkolationsschwelle müsste rein theoretisch eine weitere Steigerung in der Festigkeit zu beobachten sein, da die Weglänge l_e sehr klein wird (siehe Abbildung 4.20 c)). Für den überperkolativen Bereich ist der Zusammenhang nach Gleichung 4.7 jedoch nicht mehr gültig, da die Elektronen ab einem Abstand von ca. 10 nm zur nächsten Haftstelle bzw. Interzone tunneln können. Die zu überwindende Potentialbarriere sinkt somit auf sehr viel kleinere Werte als W_H , und die Durchschlagfestigkeit sinkt. Aufgrund der erhöhten Ladungsträgermobilität sinkt auch der spezifische Widerstand, bzw. die spezifische DC-Leitfähigkeit steigt stark an.

Mit dem vorgestellten Modell kann der Anstieg der Permittivität bei steigender CB-Konzentration durch den zunehmenden Anteil der Interzone bzw. der Bildung von Aggregaten erklärt werden. An den Grenzflächen zwischen den CB-Aggregaten und der LSR-Matrix findet eine Grenzflächenpolarisation bzw. *Maxwell-Wagner-Sillars*-Polarisation statt (siehe Kapitel 2.6). Steigt nun der Anteil der Interzone an, so führt dies zu einer stärkeren Gesamtpolarisation innerhalb des Prüflings und zu einem Anstieg der Permittivität.

Abschließend lässt sich festhalten, dass eine geeignete Füllstoffkonzentration mit den durchgeführten Charakterisierungen ermittelt werden konnte. Generell sollte der CB-Anteil unterhalb der Perkolationsschwelle, also im hochisolierenden Bereich der Perkulationskurve, liegen. Da die DC-Durchschlagfestigkeit für CB-Konzentrationen größer 2 % bereits sinkt, sollte der CB-Anteil unterhalb dieser Konzentration liegen. Der infrage kommende Bereich für die CB-Konzentration liegt somit zwischen den Werten 0 % und 1,52 % von den hier untersuchten Konzentrationen.

5 Thermisch stimulierte Ströme (TSC)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den durchgeführten Versuchsreihen mit der TSC-Methode erläutert. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, ein generell besseres Verständnis über den Ladungstransport zu gewinnen. Dabei werden verschiedene Versuchsparameter variiert und deren Einfluss auf die gemessenen TSC-Spektren analysiert. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem Einfluss des Carbon Black-Nanofüllstoffs für Konzentrationen unterhalb der in Kapitel 4.2 bestimmten Perkolationsschwelle. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Ergebnisse aus den TSC-Untersuchungen nur für rein qualitative Aussagen bzgl. der Ladungstransportmechanismen herangezogen werden können und nicht direkt quantitativ mit den Ergebnissen der anderen Messmethoden zu vergleichen sind. Ein Großteil der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse entstammt den Untersuchungen der studentischen Arbeit [Küc2018*] und den Publikationen [Hus2018a], [Hus2018b] und [Hus2018c].

5.1 Versuchsaufbau

Bevor die Ergebnisse aus den TSC-Untersuchungen erläutert werden, wird in diesem Abschnitt auf die Besonderheiten bzgl. des Versuchsaufbaus bzw. der Elektrodenanordnung eingegangen. Wie in Kapitel 2.7.2 beschrieben, wird bei einer TSC-Messung der Prüfling mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt (siehe Abbildung 2.34). Dazu wird der Prüfling zusammen mit der Elektrodenanordnung in einem Wärmeschrank positioniert. Für TSC-Messungen ist eine genaue Zuordnung der gemessenen Stromwerte zu den im Prüfling herrschenden Temperaturen notwendig, die jedoch aufgrund der elektrischen Beanspruchung nicht direkt im Prüfling gemessen werden können. Zur exakten Temperaturmessung im Prüfling wird dazu eine Kopie der Elektrodenanordnung (*Dummy*) im Wärmeschrank platziert. In dieser *Dummy*-Anordnung befindet sich ebenfalls ein Prüfling, jedoch mit integriertem Temperatursensor innerhalb des Prüflings zur Echtzeitmessung der Prüflingstemperatur. Eine detailliertere Beschreibung zum Aufbau der Elektrodenanordnung befindet sich in [Hus2018b] und [Hus2018c].

Während der ersten Untersuchungen fiel auf, dass während der linearen Heizphase (zwischen t_5 und t_6 in Abbildung 2.34) ein positiver Strom ohne erkennbares Maximum auftritt. Dieser Stromverlauf war nahezu unabhängig von den eingestellten Versuchsparametern und konnte selbst bei vollständig depolarisierten Prüflingen gemessen werden, obwohl in diesem Fall kein dominanter thermisch stimulierter Strom existiert. Nach zahlreichen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die verwendete Elektrodenanordnung für die Messung von thermisch stimulierten Strömen nicht geeignet ist. Zur Zentrierung der Messelektrode innerhalb der Schutzringelektrode, wurde eine isolierende Abstützung aus PVDF (Polyvinylidenfluorid) verwendet, da dieses Material einen hohen elektrischen Widerstand besitzt und für hohe Temperaturen bis zu ca. 150 °C eingesetzt werden kann. Für die Messung von isothermen Polarisations- und Depolarisationsströmen ist solch eine Anordnung problemlos geeignet, da während der Messung selbst keine dynamische Temperaturänderung stattfindet und der Prüfling vor Beginn der Polarisation stets bei der gewünschten Temperatur vollständig depolarisiert wird. Bei TSC-Messungen hingegen werden aufgrund der dynamischen Temperaturänderungen thermische Depolarisationsvorgänge im PVDF aktiviert und dem Prüflingsstrom überlagert.

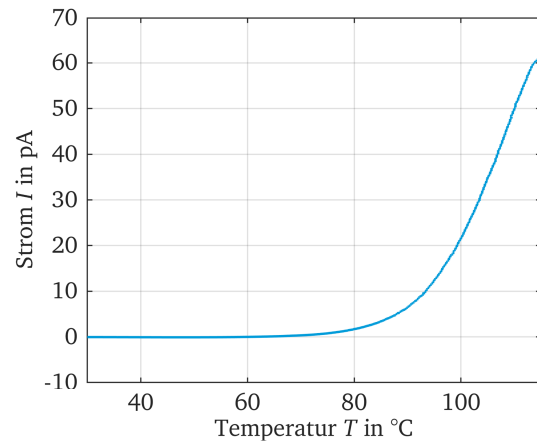
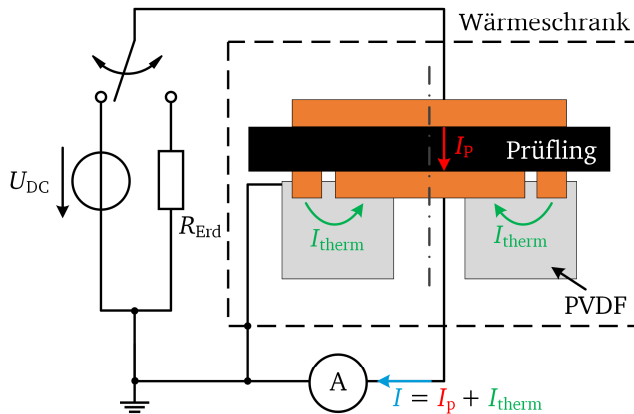


Abbildung 5.1: Links: Versuchsaufbau einer TSC-Untersuchung mit Drei-Elektrodenanordnung nach IEC 60093; Rechts: Gemessener Stromverlauf während der linearen Aufheizung ohne HV-Elektrode und Prüfling

Zur Verifikation ist in Abbildung 5.1 der Stromverlauf während einer linearen Aufheizung dargestellt. Dafür wurde lediglich der untere Teil der Elektrodenanordnung bestehend aus Schutzring- und Messelektrode sowie der PVDF-Abstützung erwärmt und der Strom gemessen. Die einzige Ursache für diesen messbaren Strom sind thermische Relaxationen im PVDF, welche einen thermischen Ausgleichsstrom I_{therm} zwischen Schutzring und Messelektrode hervorrufen. Dieser Strom überlagert den eigentlichen Prüflingsstrom I_p und verhindert dadurch eine genaue Auswertung.

Daher wurde eine optimierte Elektrodenanordnung für TSC-Untersuchungen nach Abbildung 5.2 aufgebaut. Dabei wird ebenfalls eine Schutzringeletrode verwendet, jedoch befinden sich Mess- und Schutzringeletrode nun oben auf dem Prüfling und benötigen keine mechanische Abstützung. Die Hochspannungselektrode ist über eine PVDF-Abstützung isoliert aufgestellt. Auftretende thermische Ströme aus dem PVDF werden somit nicht mehr über das Elektrometer erfasst und überlagern sich nicht dem Prüflingsstrom I_p . Zur Zentrierung der Messelektrode innerhalb des Schutzrings wird eine speziell im 3D-Druck hergestellte Schablone verwendet, welche lediglich zur Zentrierung verwendet und vor der Messung wieder entfernt wird. Zur Verifikation wurde die neue Elektrodenanordnung mit einem depolarisierten Prüfling mit dem gleichen Temperaturprofil wie zuvor aufgeheizt und der Strom gemessen. Wie zu erwarten, ist nun kein nennenswerter Strom mehr messbar (siehe Abbildung 5.2).

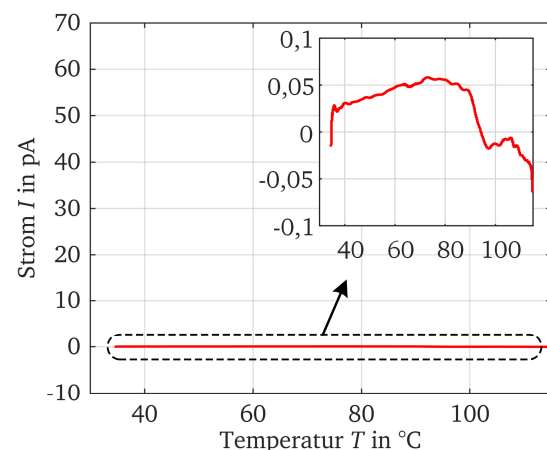
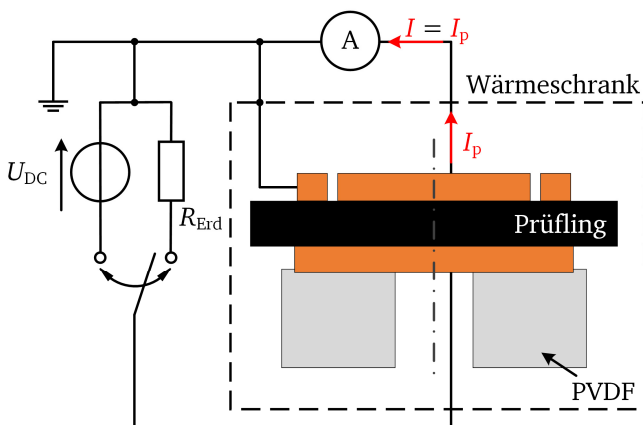


Abbildung 5.2: Links: Versuchsaufbau mit optimierter Elektrodenanordnung nach IEC 60093; Rechts: Gemessener TSC-Verlauf mit depolarisiertem Prüfling

5.2 Versuchsdurchführung und Voruntersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Parametervariationen bzgl. der TSC-Untersuchungen an LSR mit CB durchgeführt. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst dargestellt und erläutert. Eine detailliertere Beschreibung aller durchgeführten TSC-Versuche befindet sich in [Küc2018*], [Hus2018a], [Hus2018b] und [Hus2018c].

Allgemeines TSC-Messverfahren

Das allgemeine TSC-Messverfahren ist schematisch in Abbildung 2.34 dargestellt. Während des gesamten Prüfablaufs werden die Prüflingstemperatur sowie der dazugehörige Prüflingsstrom aufgezeichnet. In Abbildung 5.3 ist der Gesamtprüfablauf einer TSDC-Messung mit dem sich einstellenden Prüflingsstrom zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Prüflingstemperatur einen gegenüber der aktuellen Temperatur im Wärmeschrank zeitlich verzögerten Verlauf aufweist. Dies liegt an der Wärmekapazität der Elektrodenanordnung und des Prüflings selbst und verdeutlicht nochmal die Wichtigkeit einer direkten Temperaturmessung innerhalb des Prüflings. Nach Erreichen der Polarisierungstemperatur T_p beginnt zum Zeitpunkt t_2 die elektrische Polarisierung des Materials mit der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$. Direkt nach dem Einschalten der Gleichspannung fließt ein typischer Polarisationsstrom, der mit der Zeit abnimmt. Beim Abkühlvorgang zwischen t_3 und t_4 sinkt der Strom weiter ab. Dies liegt an der Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, welche bei niedrigeren Temperaturen sinkt. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Temperatur nicht linear abnimmt, da der Wärmeschrank über keine aktive Kühlung verfügt. Wie bereits in Kapitel 2.7.2 beschrieben, wird zwischen t_4 und t_5 der Prüfling kurzgeschlossen, damit parasitäre Oberflächenladungen abfließen können und der Depolarisationsstrom abklingt. Zwischen t_5 und t_6 erfolgt eine lineare Temperatursteigerung mit der Heizrate β_H bis zur Temperatur T_f , und es ist ein thermisch stimulierter Strom messbar (siehe Abbildung 5.3). Es ist gut zu erkennen, dass die Prüflingstemperatur nicht perfekt linear verläuft und eine etwas geringere Steigung aufweist als die Ofentemperatur, worauf später noch näher eingegangen wird. Bei dem dargestellten Prüfablauf handelt es sich um eine TSDC-Messung, da der Prüfling während der Aufheizung kurzgeschlossen wird. Bei dem sog. TSPC-Verfahren wird analog vorgegangen, mit dem Unterschied, dass die elektrische Polarisierung erst parallel zur Aufheizung zwischen t_5 und t_6 stattfindet (siehe dazu Abbildung 2.34, rechts).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Parametern variiert, wie z. B. die Polarisierungstemperatur, die Heizrate oder die Polarisationsfeldstärke. Wenn nicht anders angegeben, wurden bei den hier dargestellten Ergebnissen stets Prüflinge mit einer Dicke von 2 mm und einer CB-Konzentration von 0 %, 0,5 % sowie 0,75 % untersucht²⁸. Bei den TSC-Untersuchungen wird jeweils nur ein Parameter variiert, und die restlichen Parameter werden gemäß Tabelle 5.1 eingestellt.

Tabelle 5.1: Standard-Prüfparameter der TSDC-Untersuchungen; für die Zuordnung der Parameter siehe Abbildung 5.3

Parameter	$E_{p,TSDC}$ in kV/mm	T_p in °C	t_p in min	t_i in min	t_s in min	β_H in K/min	T_f in °C
Wert	4	115	180	15	30	1	115

²⁸ Zu Beginn dieser Arbeit erschienen Füllstoffkonzentrationen bis zu 0,75 % interessant. Erst im späteren Verlauf konnte festgestellt werden, dass eine CB-Konzentration bis zu etwa 1,5 % infrage kommt. Die hier dargestellten TSC-Untersuchungen dienen daher lediglich dem grundlegenden Verständnis des Einflusses von CB-Nanofüllstoffen auf den Ladungstransport in LSR.

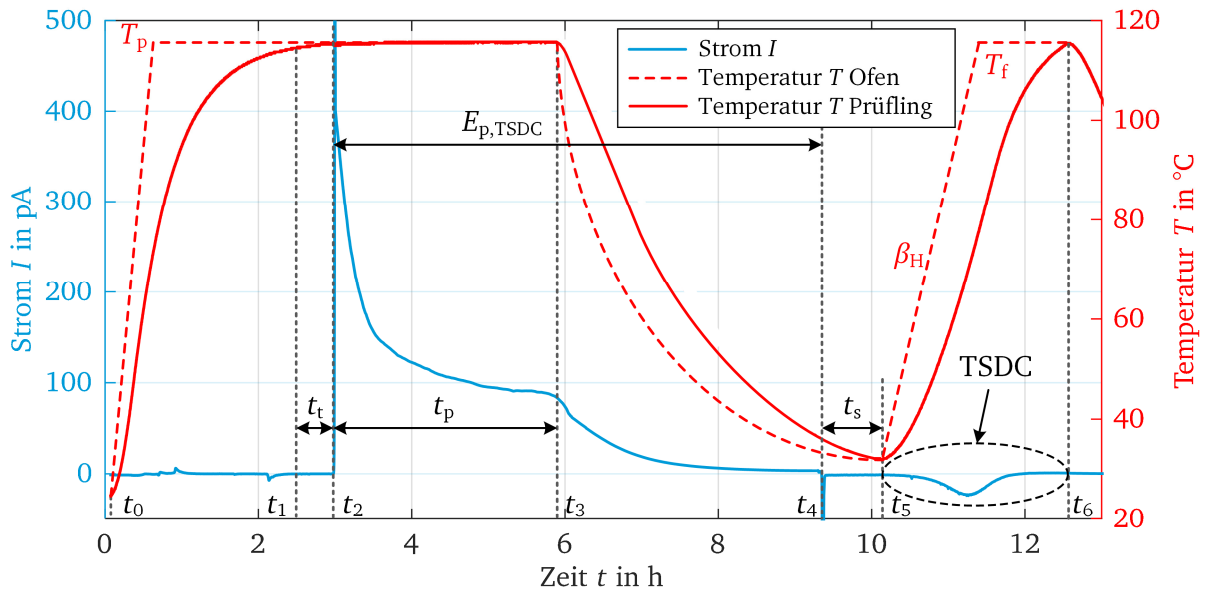


Abbildung 5.3: Beispielhafter Gesamtprüfablauf einer TSDC-Messung mit Stromverlauf (blau) und Temperatur (rot) in Abhängigkeit der Prüfdauer; dargestellt sind die Ofentemperatur (gestrichelt) und die Prüflingstemperatur (durchgezogene Linie)

Voruntersuchungen

Wie bereits in Abbildung 5.3 beschrieben, ist der Temperaturverlauf während der TSC-Untersuchung nicht perfekt linear aufgrund der Wärmekapazität der Elektrodenanordnung und des Prüflings. Die reale Heizrate im Prüfling ist immer niedriger als die eingestellte Heizrate β_H im Wärmeschrank. Da die Heizrate im Prüfling jedoch später für bestimmte Berechnungen benötigt wird, erfolgt eine lineare Abschätzung nach Gleichung 5.1, um die sog. effektive Heizrate $\beta_{H,eff}$ zu bestimmen.

$$\beta_{H,eff} = \frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{t(T_{90\%}) - t(T_{10\%})} \quad (5.1)$$

Dabei wird eine Gerade zwischen den 10 %- und 90 %-Werten der Prüflingstemperatur gelegt und mittels der jeweiligen Zeitpunkte die effektive Heizrate bestimmt. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Heizraten β_H eingestellt und aus den Verläufen der Prüflingstemperatur die entsprechende effektive Heizrate nach Gleichung 5.1 ermittelt. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Effektive Heizrate im Prüfling im Vergleich zur eingestellten Heizrate im Wärmeschrank

β_H in K/min (Einstellung Wärmeschrank)	0,4	1	5
$\beta_{H,eff}$ in K/min (Abschätzung nach Gleichung 5.1)	0,38	0,75	1,22

Es ist zu erkennen, dass die Abweichung zwischen β_H und $\beta_{H,eff}$ umso größer ausfällt, je höher die eingestellte Heizrate ist. Zwar erhöht sich rein theoretisch die TSC-Auflösung für höhere Heizraten, jedoch ist eine genaue Zuordnung der Stromwerte zu den jeweiligen Temperaturen nicht mehr möglich. Als Kompromiss wird daher in [Ses1980] eine Heizrate von 1 K/min empfohlen. Für alle weiteren Untersuchungen wurde also eine Heizrate von 1 K/min bzw. eine effektive Heizrate von 0,75 K/min eingestellt.

Zur Auswertung der gemessenen TSDC- bzw. TSPC-Spektren ist es üblich, die Stromverläufe in Abhängigkeit von der Prüflingstemperatur darzustellen (siehe Abbildung 5.4 a)). Typische Vergleichsparameter sind dabei die Strom- und Temperaturwerte I_m und T_m im Scheitelpunkt der Ströme. Darüber hinaus wird häufig die Fläche unterhalb des TSC-Verlaufs mittels Integration berechnet und daraus die Gesamtladung Q_{ges} bestimmt (vgl. Gleichung 2.26). Der in Abbildung 5.4 a) dargestellte Bereich entspricht dem zeitlichen Ausschnitt zwischen t_5 und t_6 in Abbildung 5.3 und zeigt TSDC-Spektren für die verschiedenen effektiven Heizraten aus Tabelle 5.2. Es ist zu erkennen, dass der Strom bei steigender Heizrate ebenfalls ansteigt, da die zu Beginn gespeicherte Polarisierung im Elektret in kürzerer Zeit abgebaut wird. Die gespeicherte Polarisierung ist bei allen Verläufen in Abbildung 5.4 a) identisch, da der identische TSC-Prüfablauf verwendet wurde. Gemäß Gleichung 2.26 ist mit einem proportionalen Anstieg der Stromwerte I_m mit der tatsächlichen Heizrate im Prüfling zu rechnen. Nach Abbildung 5.4 b) steigt das Strommaximum I_m näherungsweise linear mit der effektiven Heizrate $\beta_{H,eff}$ an, und damit kann die Gültigkeit der verwendeten Abschätzung nach Gleichung 5.1 bestätigt werden.

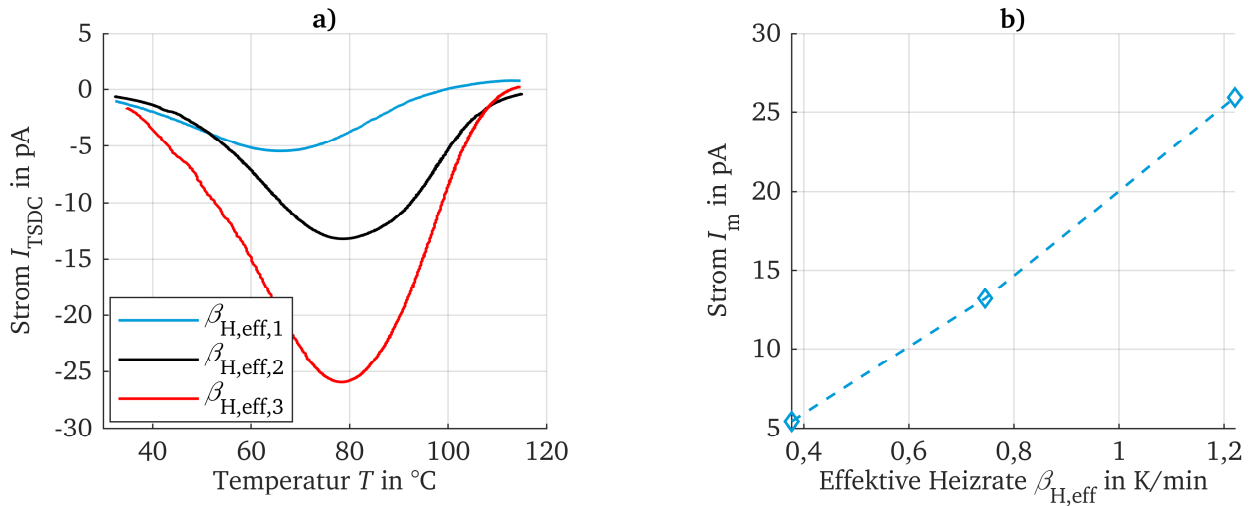


Abbildung 5.4: a) Prinzipieller TSDC-Verlauf für verschiedene effektive Heizraten $\beta_{H,eff}$ zur Auswertung von I_m und T_m ; b) Einfluss der effektiven Heizrate auf das Strommaximum I_m

Da im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ auf den TSDC-Verlauf untersucht wurde, muss sichergestellt werden, dass keine zusätzlichen, nicht-feldbeeinflussten Depolarisationsströme während der Aufheizung des Prüflings auftreten. Ohne jegliche Polarisierung des Prüflings sollten keinerlei thermisch stimulierten Depolarisationsströme messbar sein. Zu diesem Zweck wurden bei verschiedenen Polarisierungstemperaturen T_p die TSDC-Spektren, jeweils ohne vorherige Polarisierung ($E_{p,TSDC} = 0$ kV/mm) und mit einer vorherigen Polarisierung mit $E_{p,TSDC} = 4$ kV/mm, aufgezeichnet (siehe Abbildung 5.5). Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung wird ersichtlich, dass die Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ der entscheidende Faktor für den Aufbau der Polarisierung im Prüfling ist. In Abbildung 5.5 ist erkennbar, dass der Strom im Fall $E_{p,TSDC} = 0$ kV/mm während der TSDC-Phase, unabhängig von der vorherigen Polarisierungstemperatur T_p , gleich Null ist. Für das zuvor elektrisch polarisierte Material mit $E_{p,TSDC} = 4$ kV/mm ist ein typischer TSDC-Verlauf messbar. Nur für den Fall einer angelegten Polarisationsfeldstärke > 0 kV/mm ist nun auch ein Einfluss der Polarisierungstemperatur T_p zu beobachten. Die treibende Kraft zum Aufbau der Ladungen bzw. der Polarisierung innerhalb des Prüflings ist somit, wie zu erwarten, die elektrische Feldstärke.

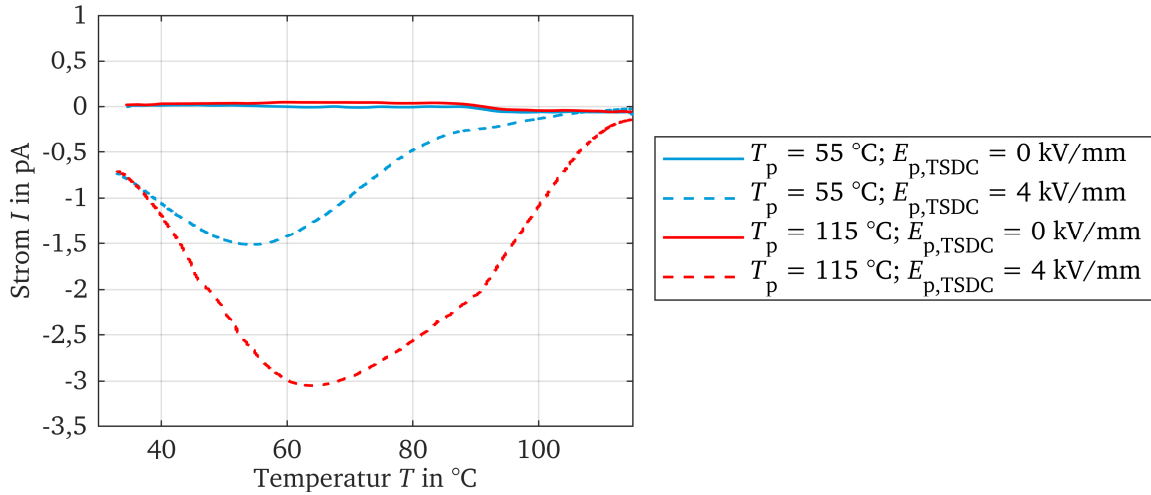


Abbildung 5.5: Verifikation der polarisationsbedingten TSDC bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne vorherige elektrische Polarisation (mit der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$)

Bestimmung der Haftstellentiefe nach der *initial rise* – Methode

Ein wesentlicher Parameter, um den Einfluss von Füllstoffen zu charakterisieren, ist die energetische Tiefe W_H der Haftstellen im Material. In diesem Abschnitt wird die im Rahmen dieser Arbeit verwendete *initial rise* – Methode (siehe Kapitel 2.7.3) zur Bestimmung von W_H an dem in Abbildung 5.6 dargestellten Beispiel erläutert. In dieser sog. *Arrhenius*-Darstellung wird der natürliche Logarithmus des Stroms $\ln(I)$ über dem Kehrwert der Prüflingstemperatur T^{-1} in K^{-1} aufgetragen (für eine bessere Darstellung der Achsenbeschriftung wurde T^{-1} noch mit dem Faktor 1000 multipliziert). Zur Bestimmung von W_H müssen zunächst zwei Stützstellen T_1 und T_2 mit der Bedingung $T_1, T_2 < T_m$ ausgewählt werden. Damit ein Vergleich der so bestimmten Aktivierungsenergien bzw. Haftstellentiefen möglich ist, müssen diese Stützstellen für jede Parametervariation immer an der gleichen Stelle liegen. Anhand der so ermittelten Steigung mit dem Ausdruck $-\Delta \ln(I)/\Delta T^{-1}$ und der Boltzmann-Konstante k_B kann schließlich die Haftstellentiefe W_H gemäß der Rechenvorschrift in Gleichung 2.25 bestimmt werden.

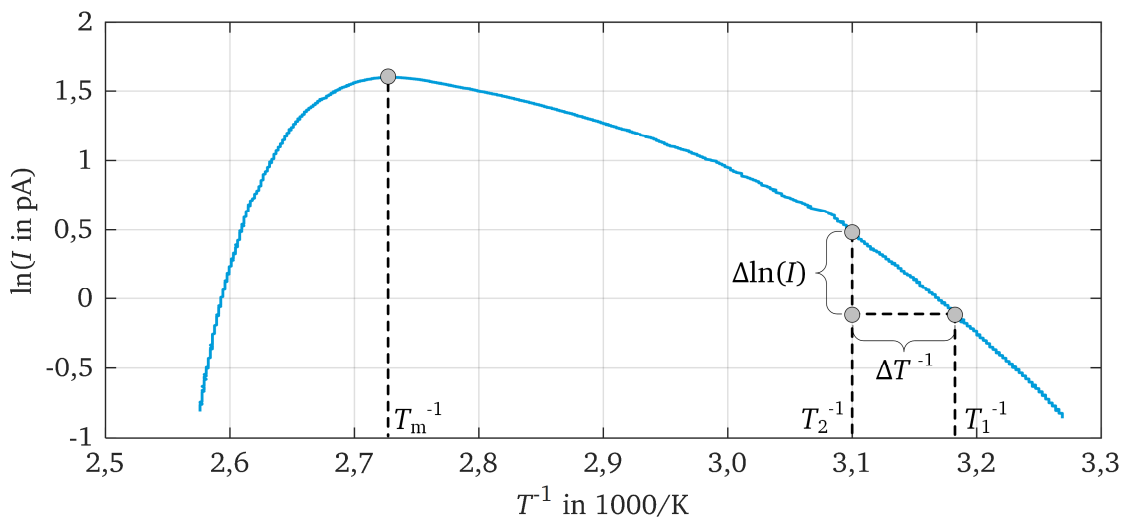


Abbildung 5.6: Arrhenius-Darstellung der gemessenen TSDC-Spektren zur Bestimmung der Haftstellentiefe nach der *initial rise* – Methode

5.3 Parametervariationen und Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Parametervariationen bzgl. der TSC-Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Da die Ergebnisse aus den TSC-Untersuchungen nur rein qualitative Aussagen über den Ladungstransport erlauben, wurden nicht alle CB-Konzentrationen im interessanten Bereich bis zu 1,52 % untersucht. Das Ziel ist es, den generellen Einfluss von CB-Nanopartikeln auf den Ladungstransport in LSR zu untersuchen. Aus diesem Grund werden nachfolgend Füllstoffkonzentrationen von 0 %, 0,5 % und 0,75 % ausgewertet und erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden noch weitere Einflussfaktoren untersucht, die jedoch nicht maßgeblich zum besseren Verständnis der Ladungstransportmechanismen beitragen, und an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Die Grundlagen zur Bestimmung der nachfolgenden Parameter sind Kapitel 2.7.3 zu entnehmen.

Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ (TSDC)

In Abbildung 5.7 sind die thermisch stimulierten Depolarisationsströme I_{TSDC} für verschiedene Polarisationsfeldstärken für das ungefüllte LSR (a) und für eine CB-Konzentration von 0,5 % (b) dargestellt. Zunächst fällt auf, dass der Betrag des negativen Stroms mit steigender Temperatur ebenfalls ansteigt und ab einem gewissen Wert (im Scheitelpunkt T_m , I_m) wieder sinkt. Dies liegt daran, dass die zuvor während der Polarisationsphase eingefangenen Ladungsträger mit steigender Temperatur befreit werden. Die Anzahl der befreiten Ladungsträger steigt zunächst mit der Temperatur an, und sobald deren Anzahl wieder abnimmt, sinkt auch der Strom. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die ausgeheizte Gesamtladungsmenge mit der Polarisationsfeldstärke zunimmt. Dies liegt daran, dass bei höheren Feldstärken mehr Ladungsträger injiziert werden bzw. sich mehr Dipole im Material ausrichten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Strom I_{TSDC} durch die Zugabe von CB im Vergleich zum ungefüllten LSR ansteigt. Dieser Anstieg im Strom, der einer größeren ausgeheizten Ladungsmenge entspricht, ist ein Indiz dafür, dass sich aufgrund des Füllstoffs tiefere Haftstellen im Material bilden, welche während der Polarisierung mehr Ladungsträger einfangen können. Beim ungefüllten LSR existieren lediglich flachere Haftstellen, aus denen sich die Ladungsträger während der Polarisationsphase schneller wieder befreien können und während der TSDC-Phase nicht zum Stromfluss beitragen. Dieser Stromanstieg konnte ebenfalls für eine CB-Konzentration von 0,75 % beobachtet werden.

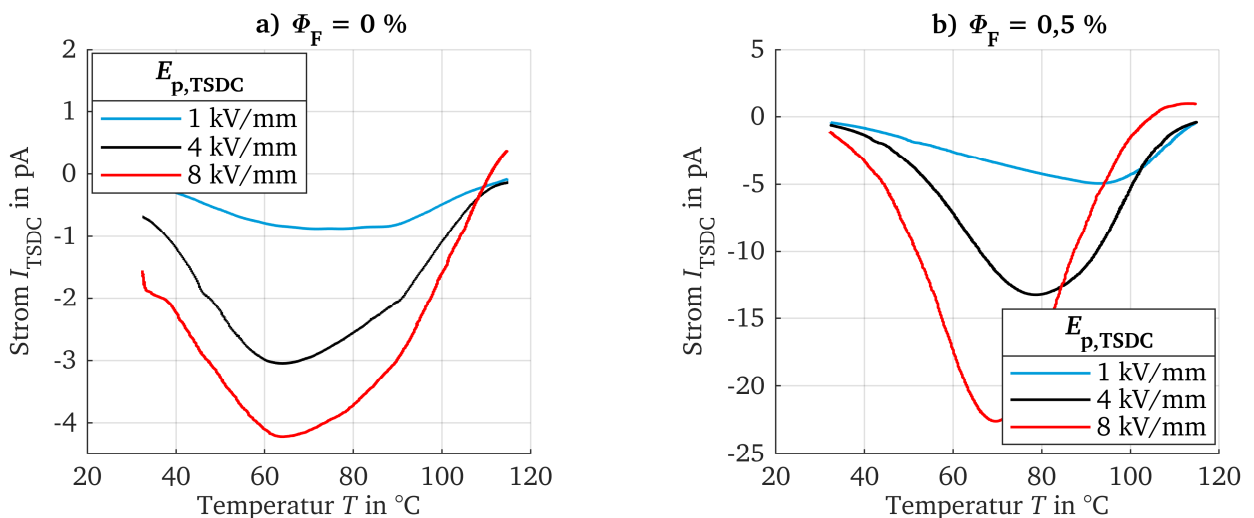


Abbildung 5.7: TSDC-Verläufe für verschiedene Polarisationsfeldstärken $E_{p,TSDC}$: a) ungefülltes LSR, b) LSR mit 0,5 % CB

Der Einfluss der Polarisationsfeldstärke und der Unterschied zwischen ungefülltem und gefülltem LSR werden nochmals verdeutlicht bei der Betrachtung der Haftstellentiefe W_H und der charakteristischen Zeitdauer $\tau(T_m)$ (siehe Kapitel 2.7.3). In Abbildung 5.8 sind jeweils die Parameter W_H bzw. $\tau(T_m)$ für verschiedene Füllstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Feldstärke $E_{p,TSDC}$ dargestellt. Im Verlauf der Haftstellentiefe ist zu erkennen, dass ein genereller Anstieg von W_H bei höheren CB-Konzentrationen vorliegt. Darüber hinaus fällt auf, dass die Haftstellentiefe im Fall des ungefüllten LSR mit steigender Polarisationsfeldstärke sinkt, während die gefüllten LSR-Materialien einen steigenden Verlauf aufweisen. Diese Phänomene lassen sich mittels des *Poole-Frenkel*-Effekts (siehe Kapitel 2.4.3) erklären, der eine feldbedingte Absenkung der Potentialbarriere beschreibt. Diese Absenkung führt vor allem bei flachen Haftstellen dazu, dass die Ladungsträger bereits während der Polarisationsphase wieder befreit werden können. Mit steigender Feldstärke $E_{p,TSDC}$ nimmt die Absenkung der Potentialbarriere zu, und es verbleiben immer weniger Ladungsträger im Material bis zur TSDC-Phase, was schließlich zu einem Absinken der berechneten Haftstellentiefe führt (hier ab ca. 4 kV/mm). Im Gegensatz dazu führen die tiefen Haftstellen im gefüllten LSR dazu, dass insgesamt weniger der eingefangenen Ladungsträger bereits während der Polarisation wieder befreit werden. Bei höheren Feldstärken können ebenfalls immer tiefere Haftstellen besetzt werden, was schließlich zu einem Anstieg der Haftstellentiefe führt. Des Weiteren führt eine Erhöhung der Haftstellentiefe W_H gemäß Gleichung 2.17 und 2.18 zu einer verringerten Ladungsträgermobilität. Daraus lässt sich schließen, dass der Aufbau einer stationären Polarisation im Material mit flachen Haftstellen länger dauert als bei tiefen Haftstellen, da eine Ladungsträgerbewegung durch flache Haftstellen eher begünstigt wird. Die Dauer zum Abbau der Polarisation wird durch die charakteristische Zeitdauer $\tau(T_m)$ gemäß Gleichung 2.28 beschrieben. Es ist anzunehmen, dass mit steigender Polarisationsfeldstärke die Einfangwahrscheinlichkeit in tieferen Haftstellen zunimmt, und damit $\tau(T_m)$ sinkt. Wie bereits erläutert, können Ladungsträger aus flachen Haftstellen bereits während der Polarisationsphase wieder befreit werden. Dadurch können mit steigender Feldstärke $E_{p,TSDC}$ immer mehr flache Haftstellen entleert werden, und die charakteristische Zeitdauer $\tau(T_m)$ steigt an (siehe Abbildung 5.8 b)).

In Abbildung 5.9 sind die Stromscheitelwerte I_m und die jeweils dazugehörigen Temperaturen T_m in Abhängigkeit von $\sqrt{E_{p,TSDC}}$ für verschiedene Füllstoffkonzentrationen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in beiden Fällen eine linear steigende bzw. linear fallende Charakteristik vorliegt.

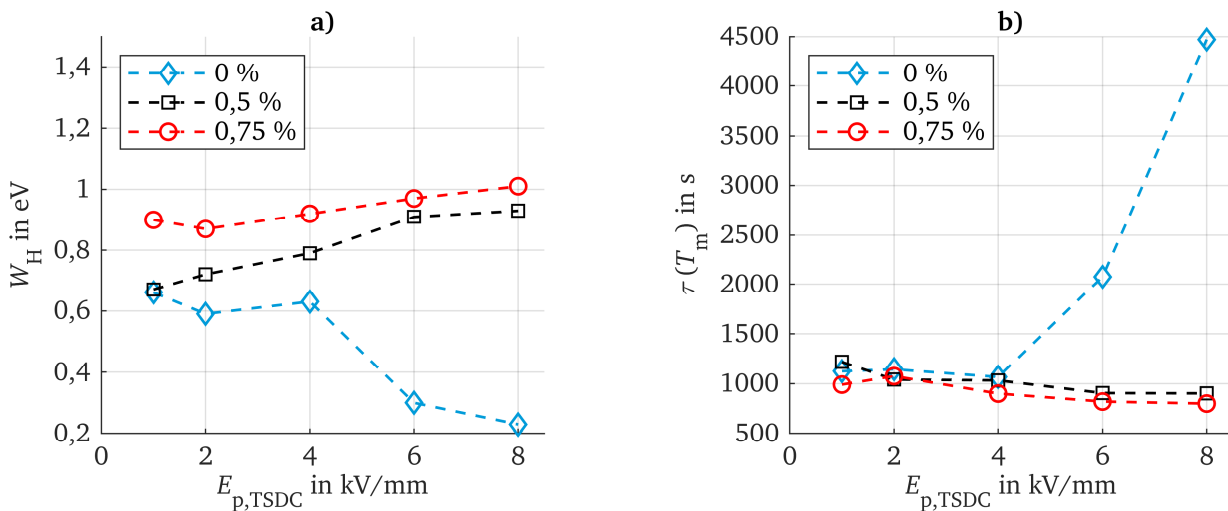


Abbildung 5.8: Einfluss der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ und der CB-Konzentration auf a) die Haftstellentiefe und b) die charakteristische Zeitdauer $\tau(T_m)$

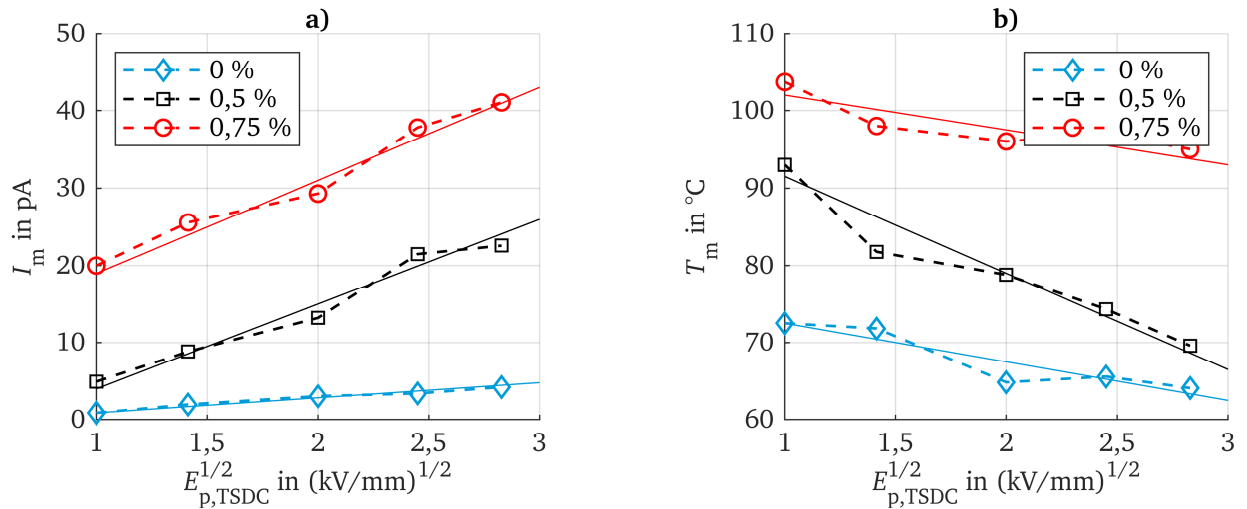


Abbildung 5.9: a) Darstellung der $I_m(\sqrt{E_{p,TSDC}})$ - Charakteristik zum Nachweis des Schottky-Effekts; b) Darstellung der $T_m(\sqrt{E_{p,TSDC}})$ - Charakteristik zum Nachweis des Poole-Frenkel-Effekts

Wie in Kapitel 2.7.2 beschrieben ist eine mit der Polarisationsfeldstärke ansteigende Abhängigkeit der Stromwerte I_m ein Indiz für eine *Schottky*-Injektion, welche eine Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden in den Prüfling beschreibt. In [Shr1980] wird darüber hinaus eine steigende $I_m(\sqrt{E_p})$ - Charakteristik als Hinweis auf den Schottky-Effekt erwähnt. Eine linear fallende $T_m(\sqrt{E_p})$ - Charakteristik ist zudem nach [Liu2008] ein Hinweis auf eine dominante Haftstellenleitung nach dem *Poole-Frenkel*-Mechanismus (siehe Kapitel 2.4.3). Damit lässt sich schlussfolgern, dass zunächst eine Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden stattfindet, gefolgt von einem Ladungstransport im Material aufgrund der sog. Haftstellenleitung. In Kapitel 5.4 wird hierauf nochmal gemeinsam mit den noch folgenden TSC-Ergebnissen eingegangen.

Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSPC}$ (TSPC)

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSPC}$ untersucht (siehe Abbildung 2.34). Im Gegensatz zu den vorherigen TSDC-Messungen handelt es sich hierbei um eine TSPC-Untersuchung, wobei der Prüfling erst während der Heizphase mit der Feldstärke $E_{p,TSPC}$ elektrisch polarisiert wird. Da es sich um einen Polarisationsstrom handelt, ist im Gegensatz zur TSDC ein positiver Stromverlauf zu erwarten. In Abbildung 5.10 a) sind die TSPC-Verläufe exemplarisch für zwei verschiedene Füllstoffkonzentrationen von 0 % und 0,5 % und für zwei Feldstärken von 1 kV/mm und 4 kV/mm dargestellt. Wie in Abbildung 2.36 beschrieben, sind die Ströme I_{TSPC} für alle Kombinationen stets positiv und im Vergleich zu den TSDC-Verläufen in Abbildung 5.7 betragsmäßig größer. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Ströme I_{TSPC} für steigende Füllstoffkonzentrationen sinken. Um diesen Effekt genauer zu beschreiben, sind in Abbildung 5.10 b) die Stromwerte I_m in Abhängigkeit der CB-Konzentration für verschiedene Polarisationsfeldstärken $E_{p,TSPC}$ aufgetragen. Zunächst ist ein Absinken des Strommaximums I_m mit höherer CB-Konzentration zu beobachten, was auf die höhere Anzahl an tiefen Haftstellen aufgrund der CB-Partikel zurückzuführen ist. Diese behindern den Ladungstransport durch das Einfangen von Ladungsträgern während der Polarisation. Wohingegen im TSDC-Fall die zuvor gespeicherte Ladung ausgeheizt wird und zu einem Anstieg des Strommaximums I_m in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration ϕ_f führt (siehe Abbildung 5.7).

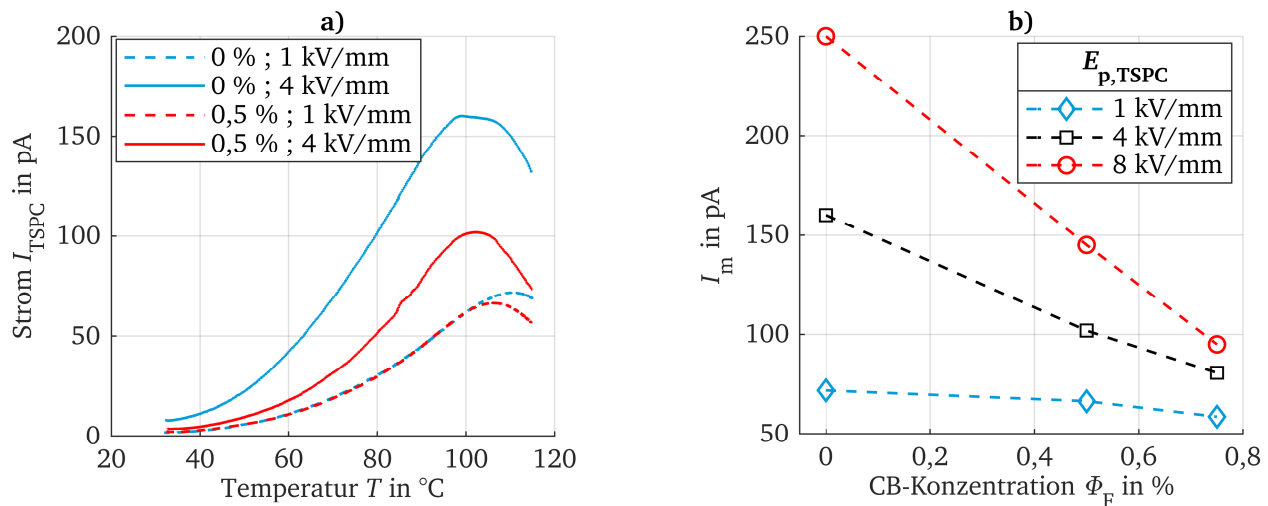


Abbildung 5.10: a) TSPC-Verläufe für verschiedene CB-Konzentrationen und Polarisationsfeldstärken $E_{p,TSPC}$; b) Stromwerte I_m in Abhängigkeit der CB-Konzentration für verschiedene Polarisationsfeldstärken $E_{p,TSPC}$

Das Absinken von I_m während der TSPC-Messungen deckt sich ebenfalls mit dem Anstieg des elektrischen Widerstands unterhalb der Perkolationschwelle in Abbildung 4.9. In Abbildung 5.10 b) ist außerdem eine starke Feldstärkeabhängigkeit des I_m -Verlaufs vorhanden, was sich durch ein stärkeres Absinken von I_m bei höheren Polarisationsfeldstärken bemerkbar macht. Es wird vermutet, dass dieses Verhalten durch eine Ansammlung von *Homocharges*, überwiegend in tiefen Haftstellen, vor der Kathode maßgeblich beeinflusst wird. Wie bereits im Fall der Durchschlagfestigkeitsuntersuchung in Kapitel 4.2.3 beschrieben, führt die Ansammlung von Homocharges zu einer lokalen Feldstärkeabsenkung direkt vor der Kathode. Wird die Polarisationsfeldstärke nun weiter erhöht, findet mit steigender CB-Konzentration ein immer stärkerer Aufbau von Homocharges statt, bzw. die lokale Feldstärke vor der Kathode wird stärker abgeschwächt (siehe Abbildung 4.18). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass vor allem im Bereich hoher Feldstärken eine dominante Raumladungsansammlung in Form von Homocharges vorhanden ist. Dabei ist die Ansammlung umso stärker ausgeprägt, je höher die CB-Konzentration ist.

In Abbildung 5.11 sind TSDC- und TSPC-Spektren bei einer Polarisationsfeldstärke von 4 kV/mm für eine CB-Konzentration von 0 % und 0,5 % gegenübergestellt.

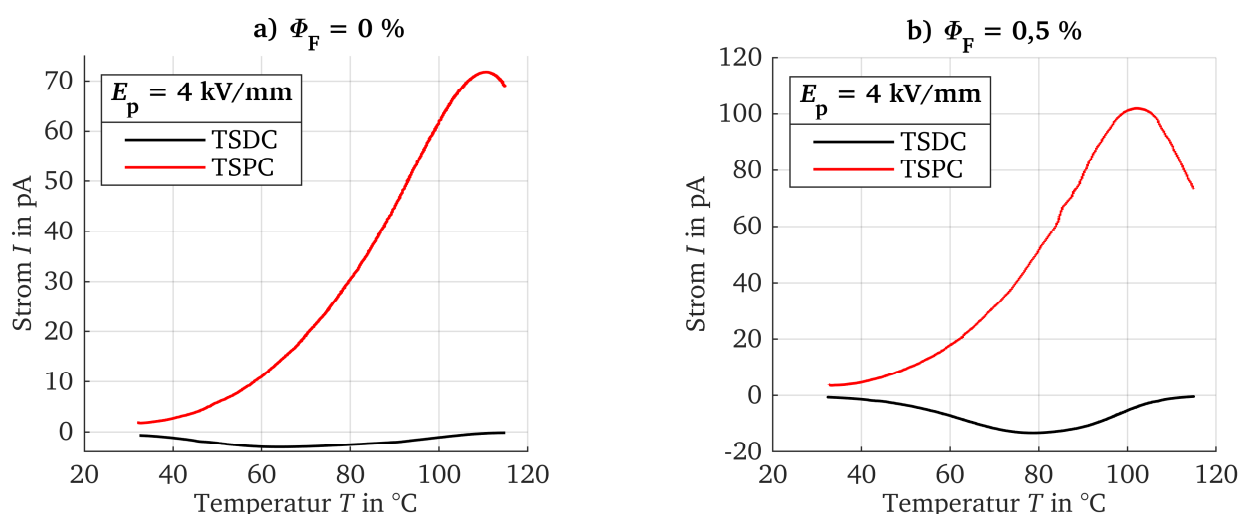


Abbildung 5.11: Vergleich der TSDC- und TSPC-Verläufe bei einer Polarisationsfeldstärke von 4 kV/mm für eine CB-Konzentration von a) 0 % und b) 0,5 %

Es wird deutlich, dass sich die beiden Spektren sehr stark voneinander unterscheiden. Für rein dipolare Vorgänge müssten nach [McK1975] die TSDC- und TSPC-Verläufe bis auf das Vorzeichen nahezu identisch sein. Da dies jedoch nicht der Fall ist, tritt hier ein dominantes Raumladungsverhalten zum Vorschein.

Polarisationstemperatur T_p (TSDC)

Der Einfluss der Polarisationstemperatur wurde mit den Standard-Prüfparametern aus Tabelle 5.1 für verschiedene CB-Konzentrationen untersucht. In Abbildung 5.12 sind die Strommaxima I_m (a) sowie die ausgeheizte Ladungsmenge Q_{ges} (b) für verschiedene Füllstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Polarisationstemperatur T_p dargestellt. Beide Größen haben dabei fast identische Verläufe. Wie zu erwarten steigen die Strommaxima I_m und die ausgeheizte Ladungsmenge Q_{ges} mit der Temperatur T_p an, da aufgrund der höheren thermischen Energie mehr Ladungsträger in tieferen Haftstellen gefangen werden können. Im Fall des ungefüllten LSR liegt zunächst ebenfalls eine Steigerung von I_m und Q_{ges} vor, jedoch findet ab einer Temperatur von ca. 100 °C ein Absinken beider Größen statt. Dieses Phänomen kann erneut mit den flachen Haftstellen im ungefüllten bzw. den tiefen Haftstellen im gefüllten LSR erklärt werden. Mit steigender Polarisationstemperatur nimmt ebenfalls die thermische Energie der Ladungsträger zu, und ab einer gewissen Temperatur T_p bzw. thermischen Energie W_{th} können die Ladungsträger aus den flachen Haftstellen bereits während der Polarisationsphase wieder befreit werden. Im Gegensatz dazu reicht diese thermische Energie während der Polarisationsphase noch nicht aus, um die Ladungsträger auch aus den tiefen Haftstellen zu befreien. Dadurch steigen der Strom I_m und die Gesamtladung Q_{ges} im gefüllten LSR im hier untersuchten Temperaturbereich weiter an.

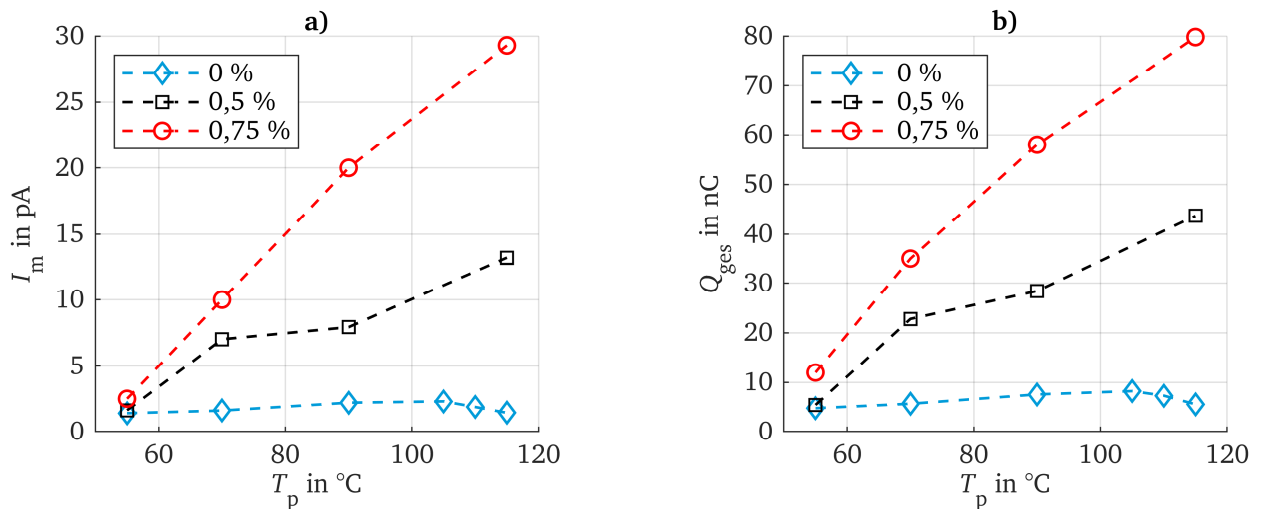


Abbildung 5.12: Ergebnisse aus der T_p -Variation: a) Abhängigkeit der Stromwerte I_m bzw. b) der Gesamtladung Q_{ges} von der Polarisationstemperatur T_p für verschiedene CB-Konzentrationen

Ein ähnliches Bild wie in Abbildung 5.12 ergibt sich bei der Betrachtung der Maximumtemperatur T_m und der Haftstellentiefe W_H in Abhängigkeit der Polarisationstemperatur T_p (s. Abbildung 5.13 a)). Zunächst ist bei allen Füllstoffkonzentrationen ein Ansteigen von T_m erkennbar, was daran liegt, dass die Ladungsträger bei größeren Werten für T_p , aufgrund der erhöhten thermischen Energie während der Polarisationsphase weiter in das Material vordringen können. Folglich müssen die Ladungsträger während der Depolarisationsphase einen weiteren Weg zur jeweils näherliegenden Elektrode zurücklegen,

und der Scheitelpunkt (T_m , I_m) des TSDC-Verlaufs verschiebt sich hin zu höheren Temperaturen. Dass diese Verschiebung bei höheren CB-Konzentrationen viel stärker ausgeprägt ist, liegt an den tieferen Haftstellen, welche ebenfalls erst bei höheren Temperaturen während des Depolarisationsvorgangs wieder befreit werden können. Ein Beleg für die tieferen Haftstellen ist der Verlauf der Haftstellentiefe W_H in Abbildung 5.13 b).

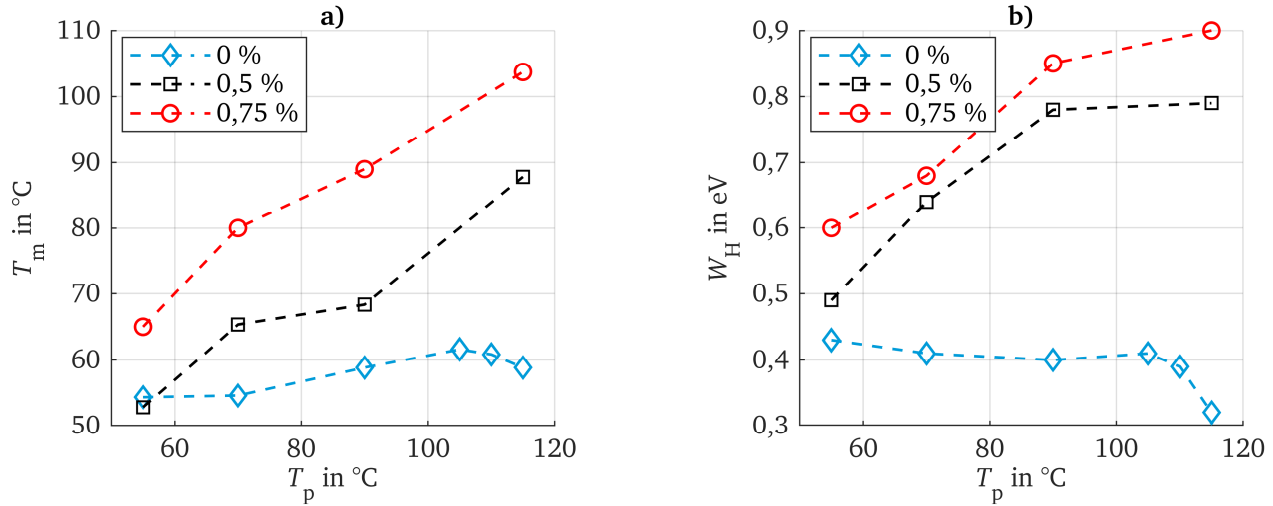


Abbildung 5.13: Ergebnisse aus der T_p -Variation: a) Abhängigkeit der Temperaturwerte T_m bzw. b) der Haftstellentiefe W_H von der Polarisationstemperatur T_p für verschiedene CB-Konzentrationen

Dabei ist der leicht sinkende Verlauf von W_H für das ungefüllte LSR darauf zurückzuführen, dass zu den wenigen flachen Haftstellen keine weiteren tiefen Haftstellen durch eine weitere Erhöhung der Polarisationsstemperatur gefüllt werden können. Es liegt vielmehr eine thermische Ladungsträgerbeschleunigung vor, ohne, dass die Ladungsträger in den flachen Haftstellen eingefangen werden. Aus den Ergebnissen der T_p -Variation lässt sich schließen, dass durch die Zugabe von CB tiefere Haftstellen im Material eingebracht werden. Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass bei höheren Temperaturen die Ladungsträger weiter in das Material vordringen können bzw. eine Raumladungsbewegung stattfindet.

Füllstoffkonzentration ϕ_F (TSDC)

Zur genaueren Beurteilung des Füllstoffeinflusses werden in diesem Abschnitt zunächst die Haftstellentiefe W_H und die Relaxationszeitkonstante $\tau(T_m)$ in Abhängigkeit der CB-Konzentration ϕ_F beschrieben. Anschließend wird die Dichte der in den Haftstellen gefangenen Ladungsträger n_t und die daraus ermittelte Ladungsträgermobilität $\mu(T)$ in Abhängigkeit der CB-Konzentration bestimmt. Bei den dargestellten Ergebnissen wurden wie bereits zuvor die Standard-Prüfparameter aus Tabelle 5.1 verwendet.

In Abbildung 5.14 a) ist deutlich zu erkennen, dass die Haftstellentiefe signifikant mit der CB-Konzentration ansteigt. Dies zeigt sehr deutlich, dass aufgrund der Zugabe des Nanofüllstoffs immer tiefere Haftstellen innerhalb des Materials erzeugt werden. Dadurch wird die statische Polarisation im Material schneller erreicht, was durch das Absinken der Relaxationszeitkonstante in Abbildung 5.14 b) beschrieben wird. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Haftstellentiefe mit höherer Polarisationsfeldstärke steigt. Dieses Verhalten ist mit den induzierten Dipolen im Bereich der leitfähigen Nanopartikel zu erklären (siehe Abbildung 2.28). Dabei ist nach Gleichung 2.19 die induzierte Haftstellentiefe W_H proportional zur angelegten elektrischen Feldstärke E , was den Anstieg von W_H in Abbildung 5.14 a) erklärt.

Des Weiteren fällt auf, dass das Absinken der charakteristischen Zeitdauer $\tau(T_m)$ in Abhängigkeit der CB-Konzentration für niedrigere Polarisationsfeldstärken $E_{p,TSDC}$ stärker ausgeprägt ist. Dieses Verhalten kann durch die feldbedingte Absenkung der Haftstellen-Potentialbarrieren nach dem *Poole-Frenkel*-Effekt erklärt werden. Während der Einfluss der Feldstärke im ungefüllten LSR aufgrund der flachen Haftstellen sehr groß ist ($\tau(T_m)$ -Werte liegen weit auseinander), dominieren im gefüllten LSR die tieferen Haftstellen und der Feldstärkeinfluss ist geringer ($\tau(T_m)$ -Werte liegen näher zusammen).

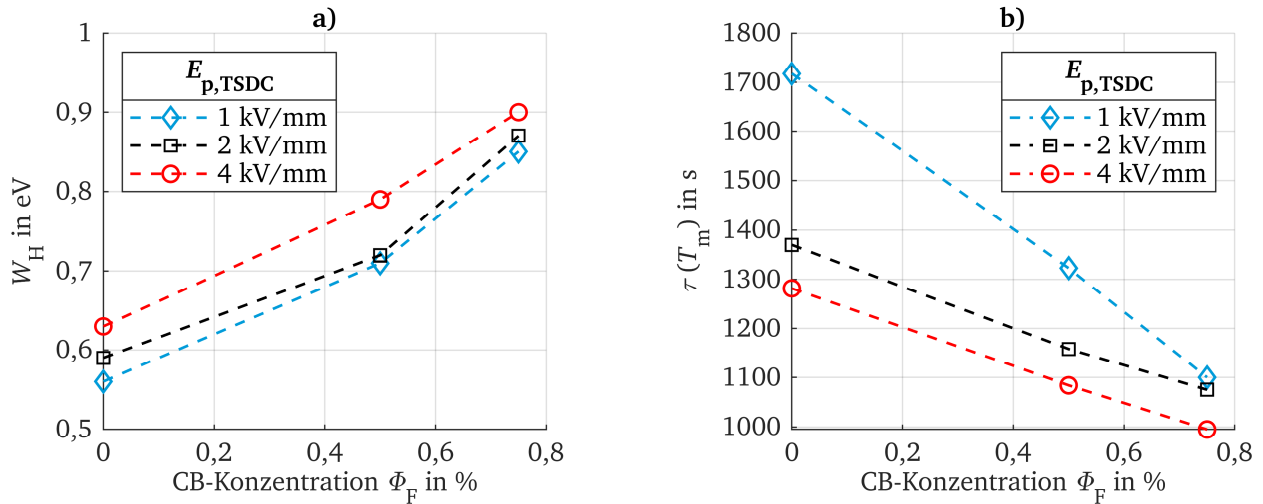


Abbildung 5.14: Haftstellentiefe (a) und charakteristische Zeitdauer (b) in Abhängigkeit der CB-Konzentration für verschiedene Polarisationsfeldstärken

Im nächsten Schritt wird eine Abschätzung der Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Wie in Kapitel 2.7.3 beschrieben, ist es dazu notwendig, zunächst die sog. Referenzmobilität μ_{ref} bei einer bestimmten Referenztemperatur zu bestimmen. Dem Zusammenhang in Gleichung 5.2 ist zu entnehmen, dass neben den bekannten Größen der Elementarladung e und dem in Kapitel 4.2.1 bestimmten spezifischen Volumenwiderstand ρ_{DC} die Ladungsträgerdichte n_t unbekannt ist.

$$\mu_{ref}(T_{ref}) \approx \frac{1}{\rho_{DC}(T_{ref}) \cdot e \cdot n_t(T_{ref})} \quad (5.2)$$

Die Ladungsträgerdichte n_t für die in Haftstellen gefangenen Ladungen kann für eine bestimmte Referenztemperatur T_{ref} mittels einer Kurvensimulation von Gleichung 2.31 abgeschätzt werden (vgl. Kapitel 2.7.3). In Abbildung 5.15 a) sind exemplarisch zwei TSDC-Verläufe und die dazugehörigen Simulationsergebnisse dargestellt. Die simulierten Stromverläufe zeigen dabei eine relativ gute Übereinstimmung mit den gemessenen Verläufen. Mögliche Gründe für Abweichungen liegen vor allem in der nicht perfekt linearen Heizrate β_H im Prüfling. Für eine qualitative Abschätzung der Ladungsträgerdichte sind die Ergebnisse jedoch durchaus geeignet. Die aus den Kurvensimulationen ermittelten Werte für n_t sind in Abbildung 5.15 b) in Abhängigkeit der CB-Konzentration und für verschiedene Polarisationsfeldstärken $E_{p,TSDC}$ dargestellt. Wie zu erwarten steigt die Ladungsträgerdichte mit der CB-Konzentration aufgrund der tieferen Haftstellen an. Die aus den Haftstellen befreite Ladungsträgerdichte liegt in diesem Fall etwa zwischen 10^{16} und 10^{17} cm^{-3} . Ein Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werten für die Haftstellendichte in polymeren Isolierstoffen zeigt hierbei eine gute Übereinstimmung (vgl. Tabelle 2.1).

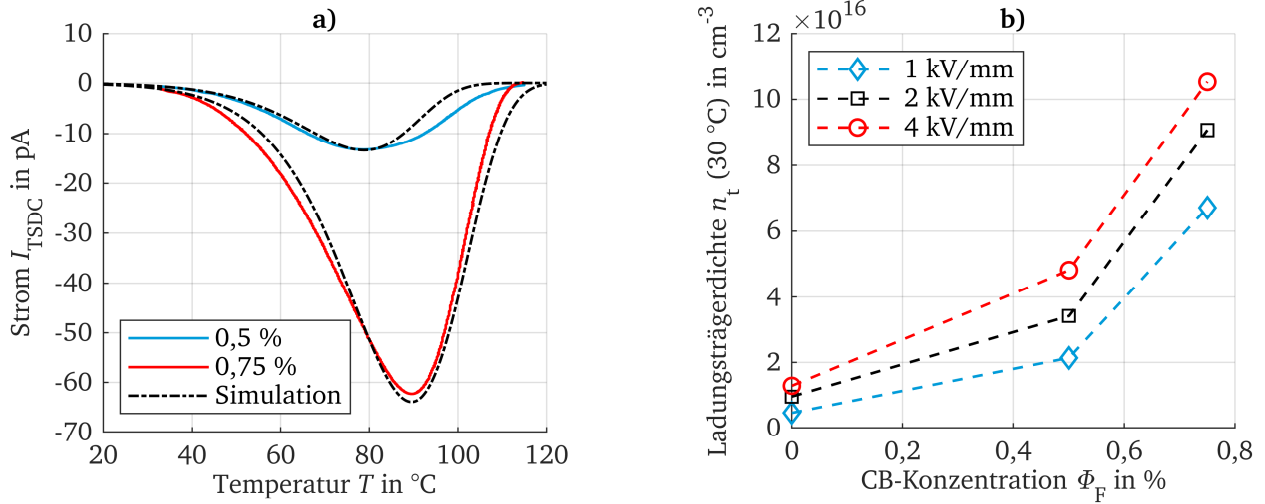


Abbildung 5.15: a) Exemplarischer Verlauf der Messungen und Kurvensimulation für verschiedene CB-Konzentrationen; b) Aus den Kurvensimulationen ermittelte Ladungsträgerdichte n_t in Abhängigkeit der CB-Konzentration für verschiedene Feldstärken $E_{p,TSDC}$

Mit der abgeschätzten Ladungsträgerdichte n_t kann nun die Referenzmobilität nach Gleichung 5.2 für eine bestimmte Referenztemperatur (hier wurde $T_{ref} = 30 \text{ °C}$ gewählt) bestimmt werden. Dabei wird wie bereits in Kapitel 2.7.3 erwähnt angenommen, dass der Ladungstransport während der Polarisationsphase maßgeblich von einer Haftstellenleitung dominiert wird. Daraus folgt, dass die allgemeine über das gesamte Volumen homogen verteilte Ladungsträgerdichte n_i aus Gleichung 2.12 in guter Näherung mit der zuvor bestimmten aus den Haftstellen befreiten Ladungsträgerdichte n_t abgeschätzt werden kann. Die Abhängigkeit der Referenzmobilität von der CB-Konzentration ist in Abbildung 5.16 a) exemplarisch für verschiedene Polarisationsfeldstärken dargestellt. Aufgrund des Zusammenhangs in Gleichung 5.2 sinkt μ_{ref} für steigende CB-Konzentrationen, und wegen der höheren Haftstellendichte im gefüllten LSR sinkt μ_{ref} ebenfalls leicht mit steigender Polarisationsfeldstärke. Mit den ermittelten Werten für μ_{ref} und den Werten für die Haftstellentiefe W_H aus Abbildung 5.14 lässt sich nun gemäß Gleichung 5.3 die temperaturabhängige Ladungsträgermobilität $\mu(T)$ für verschiedene Feldstärken $E_{p,TSDC}$ berechnen²⁹.

$$\mu(T) = \mu_{ref} \cdot \exp \left[\frac{W_H}{k_B} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5.3)$$

In Abbildung 5.16 b) ist $\mu(T)$ beispielhaft für eine Polarisationsfeldstärke von 4 kV/mm für verschiedene CB-Konzentrationen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ladungsträgermobilität für steigende CB-Konzentrationen sinkt. Dies liegt vor allem an den tieferen Haftstellen im Material, bedingt durch das Carbon Black. Aufgrund der größeren Haftstellentiefe W_H im Fall der gefüllten LSR-Materialien besitzt die Ladungsträgermobilität eine leicht erhöhte Temperaturabhängigkeit. Dies ist vor allem für die CB-Konzentration von $\Phi_F = 0,75 \text{ %}$ anhand der etwas größeren Steigung im $\mu(T)$ -Verlauf zu erkennen. Jedoch ist die Ladungsträgermobilität im für die praktische Anwendung wichtigen Temperaturbereich bis ca. 90 °C für das gefüllte LSR stets kleiner als für das ungefüllte LSR.

²⁹ Es kann für jede Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ eine Ladungsträgermobilität bestimmt werden, da auch verschiedene Haftstellentiefen und Referenzmobilitäten in Abhängigkeit von $E_{p,TSDC}$ existieren.

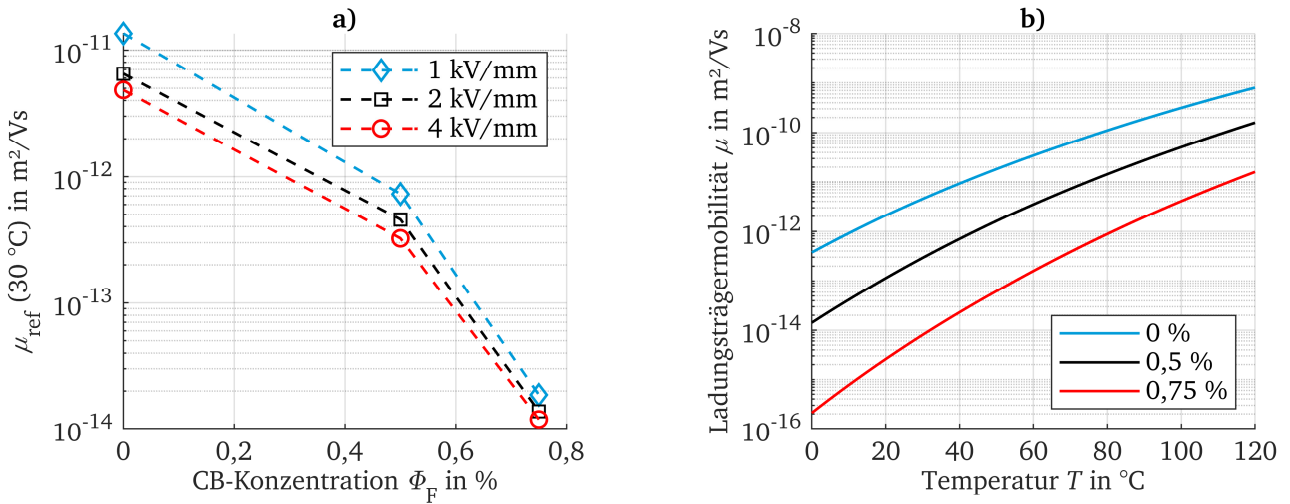


Abbildung 5.16: a) Referenzmobilität in Abhängigkeit der CB-Konzentration für verschiedene Feldstärken $E_{p,TSDC}$; b) Berechnete Ladungsträgermobilität in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene CB-Konzentrationen für $E_{p,TSDC} = 4 \text{ kV/mm}$

5.4 Fazit und Diskussion der TSC-Untersuchung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in Kapitel 5.3 durchgeführten Parametervariationen an LSR mit nanoskaligem CB-Füllstoff zusammengefasst und diskutiert. Zunächst kann festgestellt werden, dass im untersuchten Temperaturbereich von 30...115 °C signifikante thermisch stimulierte Relaxationen existieren. Diese Relaxationen innerhalb der TSC-Verläufe sind hauptsächlich auf Raumladungspolarisationen zurückzuführen, da mit reiner Dipolpolarisation erst im Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g eines Materials zu rechnen ist. Im untersuchten Temperaturbereich sind die Vorgänge einer reinen Dipolpolarisation jedoch zu schnell und werden im TSC-Spektrum nicht erfasst. Im Fall von Silikonelastomeren liegt T_g jedoch bei etwa -127 °C [Ber2005], was weit unterhalb des hier betrachteten Temperaturbereichs liegt (siehe Abbildung 2.35).

Zur Veranschaulichung der TSC-Ergebnisse sind in Abbildung 5.17 die wichtigsten Erkenntnisse aus den Variationen der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ sowie der Polarisations Temperatur T_p in einem vereinfachten Modell dargestellt. Durch die Variation von $E_{p,TSDC}$ wurde beobachtet, dass die Tiefe der Haftstellen W_H im ungefüllten LSR ab einer Feldstärke von etwa 4 kV/mm sinkt, während im gefüllten LSR ein stetiger Anstieg vorliegt (siehe Abbildung 5.8). Dies kann damit begründet werden, dass im ungefüllten LSR flache Haftstellen mit der Tiefe $W_{H,f}$ vorliegen, welche ab einer gewissen Feldstärke $E_{p,TSDC}$ aufgrund der feldassistierten Verringerung der Höhe der Potentialbarrieren bereits während der Polarisationsphase befreit werden. Im gefüllten LSR hingegen sind aufgrund der Nanopartikel tiefere Haftstellen mit der Tiefe $W_{H,t}$ vorhanden, welche auch bei höheren Feldstärken noch nicht befreit werden.

Des Weiteren konnte durch eine Auswertung der Strom- und Temperaturmaxima I_m bzw. T_m in Abhängigkeit der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ eine dominante *Schottky*-Injektion aus den Elektroden sowie ein Ladungstransport durch eine Haftstellenleitung, begünstigt durch den *Poole-Frenkel*-Effekt, nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.9). Die Tatsache der Ladungsträgerinjektion und die Fortbewegung durch Hüpfprozesse sind weitere Indizien für dominante Raumladungsphänomene in LSR. Der Zusammenhang zur Beschreibung des *Poole-Frenkel*-Effekts anhand von TSC-Spektren wurde bisher in nur wenigen Materialien erforscht bzw. wurde nur sehr wenig darüber veröffentlicht. Lediglich in [Liu2008] wurde dieser Zusammenhang zwischen der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ und dem Temperaturmaximum T_m an einem mit Eisen dotierten Strontiumtitanat (SrTiO_3) beobachtet und beschrieben.

Eine Variation der Polarisierungstemperatur T_p ergab ebenfalls, dass sich aufgrund des CB-Nanofüllstoffs tiefere Haftstellen mit der Tiefe $W_{H,t}$ im LSR bilden. Darüber hinaus konnte ein Anstieg der Maximumtemperatur T_m bei steigender Füllstoffkonzentration beobachtet werden. Dies lässt sich wie zuvor aus dem Anstieg der Haftstellentiefe W_H schließen, da die während der Polarisationsphase eingefangenen Ladungsträger während der TSDC-Phase erst bei höheren Temperaturen genug thermische Energie besitzen um aus den Haftstellen wieder befreit werden zu können. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in [Cao2003] für ein Polyamid mit Silica (Kieselsäure)-Nanofüllstoffen und in [Nel2003] für einen mit Titandioxid-Nanofüllstoffen gefüllten Epoxidharzformstoff beschrieben. In beiden Veröffentlichungen wird ein Anstieg der Maximumtemperatur T_m mit tieferen Haftstellen aufgrund des Nanofüllstoffs begründet.

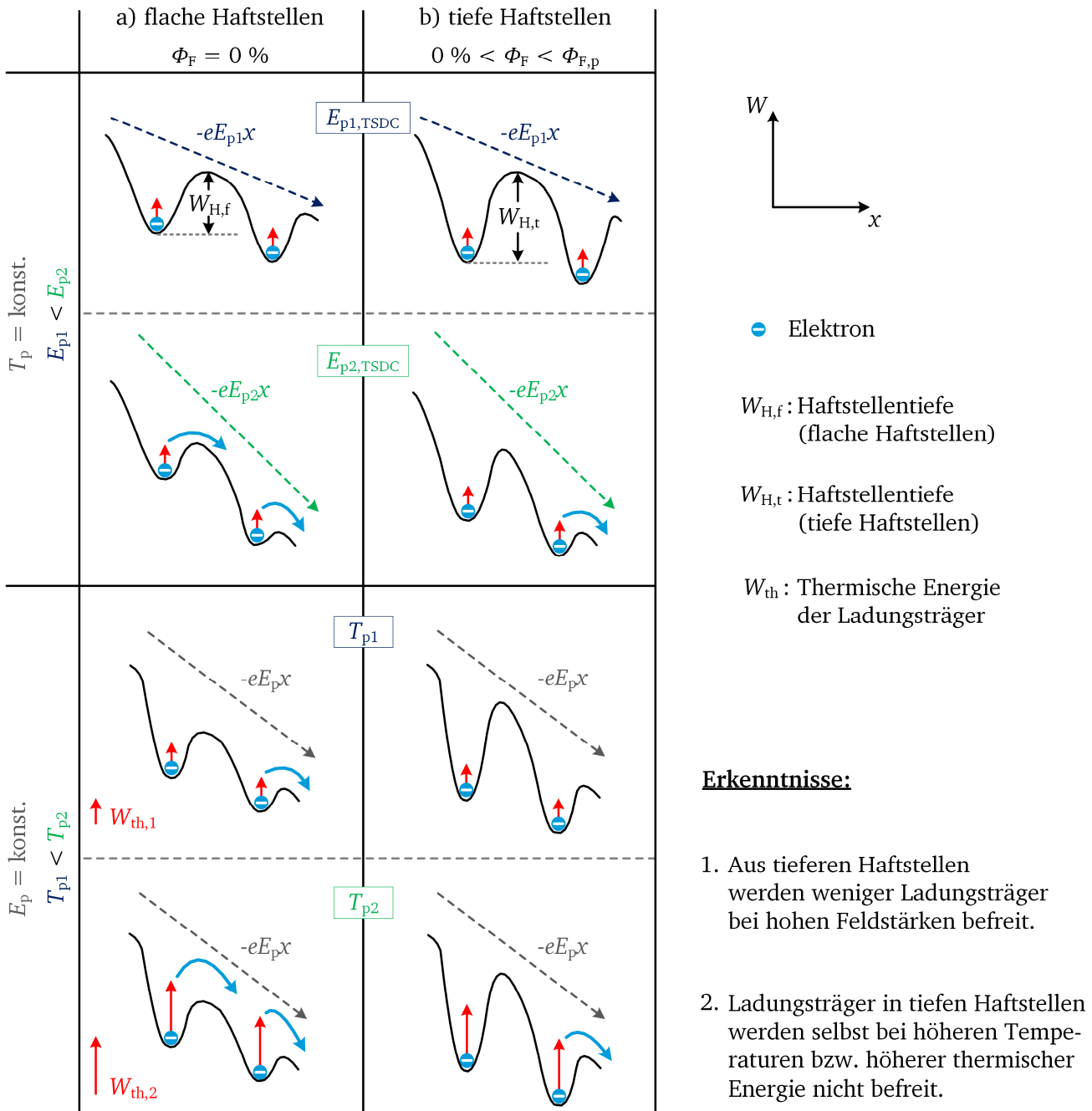


Abbildung 5.17: Einfluss der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ und -temperatur T_p auf den Ladungstransport in LSR in Abhängigkeit der Haftstellentiefe: a) ungefülltes LSR, b) gefülltes LSR

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Haftstellentiefe sowie die Maximumtemperatur T_m im Fall des ungefüllten LSR ab einer gewissen Temperatur T_p von hier etwa 100 °C sinken. Das scheinbare Absinken von W_H kann damit begründet werden, dass die Ladungsträger bei höheren Temperaturen eine höhere thermische Energie W_{th} besitzen. Beim ungefüllten LSR reicht diese thermische Energie bereits aus, um Ladungsträger aus den flachen Haftstellen schon während der Polarisationsphase wieder zu befreien. Aufgrund der füllstoffbedingten tieferen Haftstellen findet hingegen im gefüllten LSR eine geringere Ladungsträgerbefreiung während der Polarisation statt (siehe Abbildung 5.17, Fall $T_p = \text{konst.}$ und $E_{p2,TSDC}$). Das Absinken von T_m bei steigender Polarisationsstemperatur T_p in Abbildung 5.13 lässt sich ebenfalls mit dieser Modellvorstellung begründen. Darüber hinaus lässt sich das generelle Ansteigen der T_m -Werte beim gefüllten LSR mit einer Wanderung der Ladungsträger im Material begründen. Bei niedrigen Temperaturen reicht die Reduzierung der Potentialbarriere aufgrund der elektrischen Feldstärke allein nicht aus, um Ladungsträger aus den tiefen Haftstellen zu befreien. Erst bei höheren Temperaturen besitzen die gefangenen Ladungsträger genug thermische Energie, um zur nächsten Haftstelle zu gelangen (siehe Abbildung 5.17, Fall $E_{p,TSDC} = \text{konst.}$ und T_{p2}).

Im Folgenden sollen die Erkenntnisse aus den TSC-Untersuchungen herangezogen werden, um die Beobachtungen aus den grundlegenden Charakterisierungen in Kapitel 4.2 zu erklären. Dort wurde festgestellt, dass der spezifische DC-Widerstand sowie die DC-Durchschlagfestigkeit unterhalb der Perkolationsschwelle $\Phi_{F,p}$ zunächst ansteigen (siehe Abbildung 4.19). Der Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstands ρ_{DC} kann durch die Präsenz von tieferen Haftstellen aufgrund des CB-Nanofüllstoffs begründet werden. Unterhalb der Perkolationsschwelle und vor allem bei hohen elektrischen Feldstärken bilden sich *Homocharges* vor der Kathode aus. In Abbildung 5.18 sind der Einfluss der Haftstellendichte und -tiefe auf die Verteilung der gefangenen Elektronen und die sich daraus ergebende Verteilung der elektrischen Feldstärke innerhalb des Prüflings schematisch dargestellt. Im Fall von flachen Haftstellen (a) wird lediglich eine geringe Anzahl von Elektronen direkt vor der Kathode gefangen, und die Feldabsenkung fällt nur gering aus. Dadurch können weitere Elektronen injiziert werden, und ein Großteil dieser Elektronen steht weiterhin zum Ladungstransport zur Verfügung.

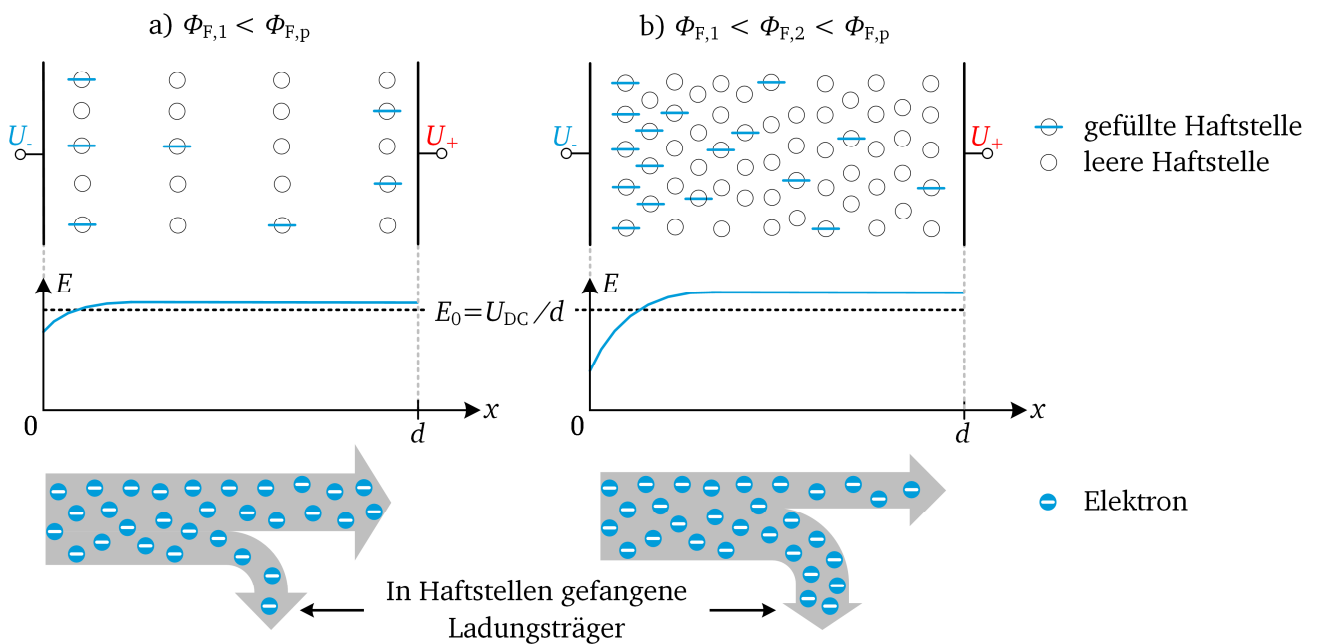


Abbildung 5.18: Einfluss der Haftstellendichte und -tiefe auf die Ansammlung von Raumladungen und die daraus resultierende Feldverteilung in LSR

Die geringere Haftstellendichte sorgt noch nicht für eine erhebliche Verringerung der Ladungsträgermobilität. Durch die Erhöhung der CB-Konzentration von $\Phi_{F,1}$ auf $\Phi_{F,2}$ (b) ist nun eine höhere Anzahl an tieferen Haftstellen vorhanden, und die Elektronen werden in einem viel höheren Maß direkt vor der Kathode gefangen. Diese verstärkte Ansammlung von Homocharges konnte mithilfe der Ergebnisse aus den TSPC-Untersuchungen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.10). Durch die erhöhte Anzahl von tieferen Haftstellen wird somit die Ladungsträgermobilität verringert, was schließlich zu einem Ansteigen des elektrischen Widerstands ρ_{DC} führt. Eine verringerte Ladungsträgermobilität und ein dadurch erhöhter elektrischer Widerstand wurde ebenfalls in [Tan2005] für ein Polyamid mit Silica (Kieselsäure)-Nanofüllstoffen erwähnt. Ein weiterer Effekt der Homocharges ist, dass die elektrische Feldstärke vor der Kathode stark sinkt, woraufhin keine weitere Ladungsträgerinjektion mehr stattfinden kann. Diese Ladungsbarriere führt letztlich zu einem Anstieg in der DC-Durchschlagfestigkeit (siehe Abbildung 4.17). Die getroffenen Vermutungen und Modellvorstellungen in Kapitel 4.3 konnten somit mit den TSC-Ergebnissen bestätigt werden.

Als aufschlussreichste Parameter haben sich in dieser Arbeit TSDC-Untersuchungen mit einer Variation der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSDC}$ und der Polarisationsstemperatur T_p , sowie TSPC-Untersuchungen mit einer Variation der Polarisationsfeldstärke $E_{p,TSPC}$ erwiesen. Bzgl. des Messverfahrens ist es dabei extrem wichtig, die genaue Prüflingstemperatur zu bestimmen, sowie eine Elektrodenanordnung zu verwenden, welche keine dominante thermische Eigenpolarisation aufweist (siehe Kapitel 5.1).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die durchgeführten TSC-Untersuchungen sehr nützlich sind, um die grundlegenden elektrischen Eigenschaften, wie z. B. die spezifische elektrische Leitfähigkeit oder die Durchschlagfestigkeit, besser zu verstehen. Es sei angemerkt, dass die mittels TSC bestimmten Parameter, wie z. B. die energetische Tiefe der Haftstellen W_H , nur für qualitative Aussagen bzw. für eine Modellvorstellung benutzt werden dürfen. Ein Vergleich mit den in Kapitel 4.2.1 ermittelten thermisch bedingten Aktivierungsenergien W_T für die spezifische elektrische Leitfähigkeit (siehe Tabelle 4.2) zeigt, dass W_T mit steigender CB-Konzentration sinkt, während W_H in allen TSC-Untersuchungen mit der CB-Konzentration steigt. Dies verdeutlicht, dass die thermische Aktivierungsenergie und die Haftstellentiefe auf unterschiedlichen physikalischen Prozessen beruhen. Während die Aktivierungsenergie aus den TSC-Untersuchungen W_H ein Maß für die Haftstellentiefe darstellt, beschreibt die Aktivierungsenergie W_T in Tabelle 4.2 den thermischen Aktivierungsprozess bzw. die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Ein quantitativer Vergleich mit den Werten aus den anderen Untersuchungen, vor allem mit den Ergebnissen der Raumladungsuntersuchungen in Kapitel 6, ist nicht möglich, da in der Regel völlig andere Prüfparameter, wie z. B. die Temperatur, die Feldstärke oder die Polarisationsdauer, verwendet werden.

Ein direkter Vergleich der hier dargestellten TSC-Ergebnisse mit anderen Ergebnissen aus der Literatur ist nur schwer möglich, da immer unterschiedliche Prüfparameter vorliegen. Grundsätzlich lässt sich jedoch auch aus der Literatur schließen, dass Nanofüllstoffe in erster Linie zu tieferen Haftstellen im Isolierstoff führen. Mit den tieferen Haftstellen wird anschließend der Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstands und der elektrischen Durchschlagfestigkeit begründet (siehe zum Beispiel [Tan2005] und [Wan2016]).

6 Raumladungsuntersuchung

Zurzeit sind nur wenige PEA-Systeme kommerziell am Markt erhältlich, welche jedoch nicht für die Untersuchung von elastischen Materialien geeignet sind, da die verwendeten Komponenten und Materialien nicht den akustischen Anforderungen von Silikonelastomeren genügen. Darüber hinaus ist es mit den kommerziellen Systemen nicht möglich, die Elektrodentemperaturen gezielt einzustellen, um zum Beispiel einen Temperaturgradienten im Prüfling zu erzeugen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein eigenes PEA-System entwickelt und optimiert. In diesem Kapitel wird der Aufbau des entwickelten PEA-Systems zur Untersuchung des Raumladungsverhaltens von Silikonelastomeren beschrieben. Zusätzlich zum Aufbau und zur Auslegung der wichtigsten Komponenten wird die Signalverarbeitung der gewonnenen Messdaten erläutert. Der Fokus liegt dabei auf den Herausforderungen und den notwendigen Optimierungen des PEA-Systems speziell für die Untersuchung von elastischen Materialien. Das entwickelte PEA-System erlaubt es, die Temperaturen der Hochspannungs- und Erdelektrode unabhängig voneinander einzustellen. Des Weiteren werden die Auflösung des Systems und das notwendige Kalibrierverfahren beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse aus den durchgeführten Parametervariationen vorgestellt und diskutiert. Einen großen Anteil am Aufbau, der Signalverarbeitung und der Auswertung der hier dargestellten Ergebnisse haben die studentischen Arbeiten [Mox2018*] und [Pap2019*], sowie die Publikationen [Hus2019a], [Hus2019b], [Hus2020a], [Hus2020b].

6.1 Versuchsaufbau und Konzeptionierung

In diesem Abschnitt wird zunächst der Gesamtaufbau des PEA-Systems vorgestellt, bevor auf die Auslegung einzelner, wichtiger Komponenten eingegangen wird. In Abbildung 6.1 ist eine schematische Darstellung des PEA-Systems abgebildet. Zu den wichtigsten Komponenten eines PEA-Systems zählen eine Gleichspannungsquelle zur Polarisierung des Prüflings, ein Impulsspannungsgenerator zur Erzeugung der akustischen Wellen, ein piezoelektrischer Wandler zur Umwandlung des akustischen Signals in eine elektrische Spannung, ein Verstärker sowie ein Oszilloskop zur Darstellung der Messsignale.

Die Gleichspannungsquelle ist über einen Serienwiderstand R_{DC} an die Hochspannungselektrode El_1 angeschlossen, wobei R_{DC} die Gleichspannungsquelle vor der Impulsspannung schützt und im Fall eines Durchschlags im Prüfling den Strom begrenzt. Über einen Koppelkondensator C_k ist der Impulsspannungsgenerator ebenfalls mit der Elektrode El_1 verbunden. Der Koppelkondensator hat die zentrale Aufgabe, den Impulsspannungsgenerator vor der hohen Gleichspannung zu schützen. Die Auslegung von R_{DC} und C_k sowie der Aufbau des verwendeten Impulsspannungsgenerators werden im späteren Verlauf noch genauer beschrieben. Die Elektrode El_1 ist zusätzlich mit einer Querbohrung versehen, damit eine Temperierung durch ein externes Badthermostat erfolgen kann. Die Hochspannungselektrode ist durch einen PVC-Stempel elektrisch isoliert gegenüber geerdeten Komponenten aufgebaut. Der Prüfling P liegt auf der Erdelektrode El_2 auf und ist über eine sog. Kopplungsschicht K mit El_1 kontaktiert. Die Kopplungsschicht K dient dabei einer akustischen Optimierung des Übergangs von El_1 auf P und wird später, nach den benötigten Grundlagen der akustischen Ausbreitung, genauer erläutert. Durch PVC-Abstandshalter wird für jede Messung ein konstanter Anpressdruck auf den Prüfling gewährleistet. Dies ist vor

allein für die Untersuchung von Silikonelastomeren sehr wichtig, da solche Materialien leicht eingedrückt werden können. Die Erdelektrode El_2 bildet gleichzeitig den Deckel der darunterliegenden Aluminiumbox und kann über montierte Heizelemente geheizt werden. Darüber hinaus ist zur Bestimmung der Elektrodentemperaturen jeweils ein faseroptischer Temperatursensor verbaut. Innerhalb der Aluminiumbox befindet sich das Herzstück des PEA-Systems, die akustische Detektionseinheit, bestehend aus einem piezoelektrischen Wandler PW , einem Absorber A , sowie einer „Backing“-Elektrode B zur Befestigung der Komponenten mit der Erdelektrode El_2 . Der Aufbau und die Auslegung dieser Einheit werden später in Abbildung 6.5 im Detail erläutert. Die zuvor beschriebenen Verstärker befinden sich ebenfalls in einer externen Aluminiumbox und sind mit einem digitalen Speicheroszilloskop (DSO) verbunden. Der Kanal zur Messung des verstärkten Spannungssignals wird dabei über eine Antenne durch das Zünden des Impulsspannungsgenerators synchron getriggert (siehe Anhang A.3). Abschließend werden die Messsignale über eine Schnittstelle auf einem Computer zwischengespeichert.

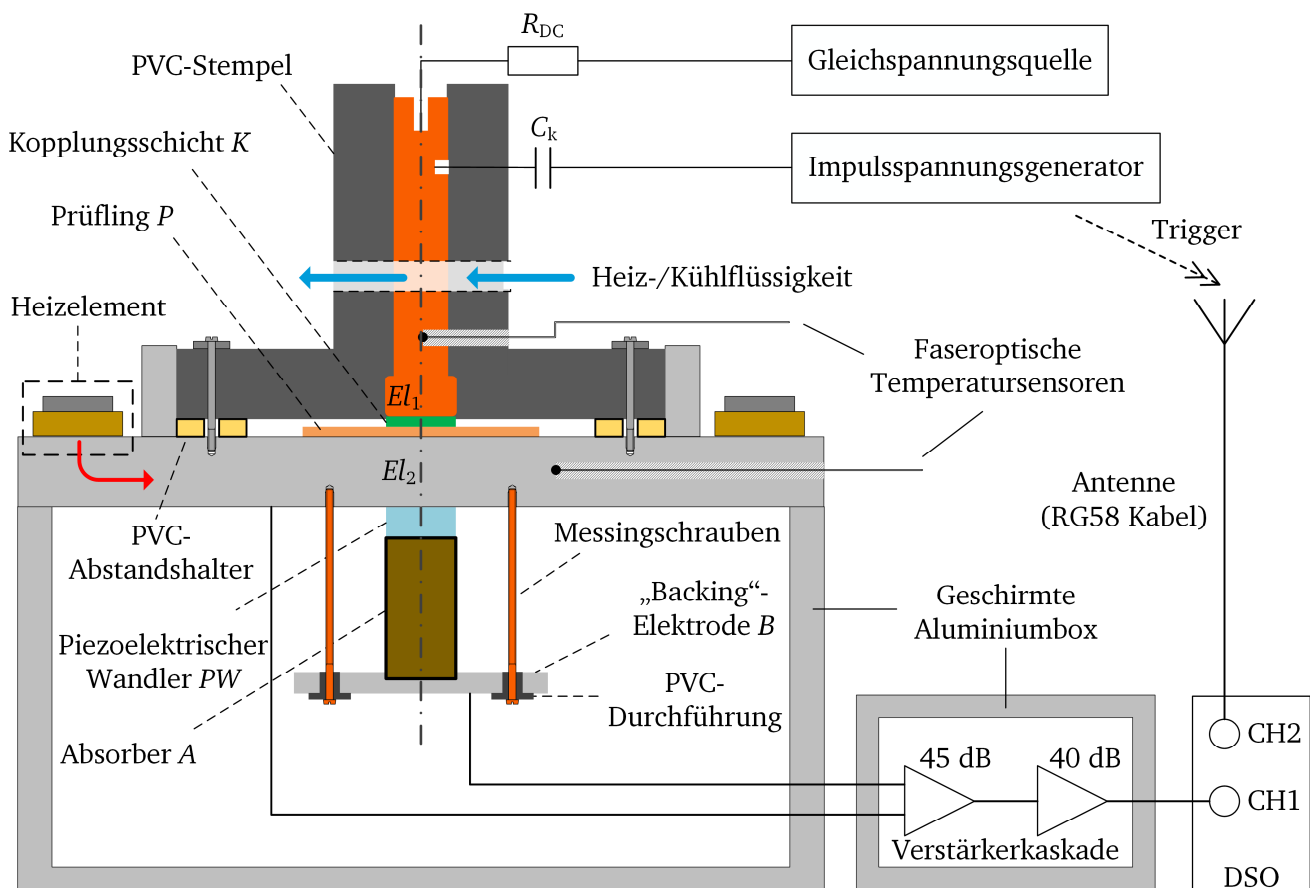


Abbildung 6.1: Schematischer Gesamtaufbau des entwickelten PEA-Systems. Der Bereich der Hochspannungselektrode El_1 , sowie der Bereich innerhalb der Aluminiumbox sind rotationssymmetrisch aufgebaut, während die Aluminiumbox einen quadratischen Aufbau besitzt, nach [Hus2019a].

Gleichspannungsquelle und Impulsspannungsgenerator

In diesem Abschnitt werden die Anforderungen an die beiden Spannungsquellen des PEA-Systems erläutert. Die zur Polarisierung benötigte hohe Gleichspannung wird über eine Hochspannungsquelle des Typs *PNChp-30000-2ump* der Firma Heinzinger® bereitgestellt. Die Ausgangsspannung kann bei diesem Modell zwischen 0 und ± 30 kV, bei einem maximalen Ausgangsstrom von 2 mA, eingestellt werden.

Zusätzlich zur Möglichkeit eines Polaritätswechsels zeichnet sich diese Quelle durch eine sehr geringe Restwelligkeit und eine Langzeitstabilität der Ausgangsspannung von unter 0,001 % aus. Wie bereits erwähnt, sind die zentralen Aufgaben des Widerstands R_{DC} , den Kurzschlussstrom zu begrenzen und die Gleichspannungsquelle vor der Impulsspannung zu schützen. Da der Ausgangsstrom der verwendeten Gleichspannungsquelle auf 2 mA begrenzt ist, sind keine höheren Kurzschlussströme möglich. Die Auslegung von R_{DC} erfolgt demnach so, dass möglichst die gesamte Impulsspannung ausschließlich am Prüfling abfällt. Dazu ist es notwendig, zuerst den Impulsspannungsgenerator auszulegen, was im Folgenden beschrieben wird.

Die Hauptaufgabe der erzeugten Impulsspannung ist es, die Ladungen im Prüfling anzuregen, welche dadurch eine akustische Welle erzeugen. Wie nachfolgend noch gezeigt wird, ist dazu ein möglichst rechteckiger Impuls mit einer Impulsdauer im Nanosekundenbereich notwendig. Die Höhe der Impulsspannung ist dabei primär von der Prüflingsdicke abhängig und sollte für Prüflinge mit einer Dicke im Bereich von 1...2 mm etwa 1 kV betragen. Bei dickeren Prüflingen, wie z. B. im Fall eines Hochspannungskabels mit einer Wandstärke von einigen Zentimetern, werden Impulsspannungen von mehreren Kilovolt benötigt [Bod2006a]. Generell gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Erzeugung einer Impulsspannung, wie z. B. die Verwendung eines Marx-Generators, Leistungshalbleiterschaltungen oder Leitungsimpulsspannungsgeneratoren. Von diesen genannten Varianten ermöglichen die ersten beiden eine hohe Impulsspannung, jedoch ist zur Erzeugung eines schwingungsfreien Impulses ein hoher technischer Aufwand notwendig [Mae1996]. Da im Rahmen dieser Arbeit der Fokus auf der Untersuchung von Prüflingen im unteren einstelligen Millimeterbereich liegt, wurde ein Leitungsimpulsspannungsgenerator realisiert. Der genaue Aufbau sowie die Auslegung sind im Anhang A.1 ausgeführt. An dieser Stelle wird lediglich die realisierte Schaltung für die erforderliche Impedanzanpassung beschrieben.

Damit am Prüfling keine Reflexion der Impulsspannung stattfindet, muss die Gesamtimpedanz der verwendeten Schaltung an der Stelle B in Abbildung 6.2 möglichst genau 50Ω betragen. Der Impulsspannungsgenerator ohne angeschlossenen Prüfling ist in Abbildung 6.2 als Impulsspannungsquelle U_{imp} zusammengefasst. Daran angeschlossen sind zunächst der Koppelkondensator C_k und die Prüflingsimpedanz, die als eine Parallelschaltung aus dem Prüflingswiderstand R_p und der Prüflingskapazität C_p dargestellt werden kann. Die dargestellte Impedanzanpassung mit den Widerständen R_1 bis R_3 sei zunächst vernachlässigt. Da es sich bei den Untersuchungen um hochohmige Materialien mit $R_p > 1 \text{ G}\Omega$ handelt, kann R_p bei der Betrachtung vernachlässigt werden. Die Spannung am Prüfling U_p ergibt sich demnach aus der Impulsspannung gemäß einem kapazitiven Spannungsteiler, gebildet aus C_k und C_p .

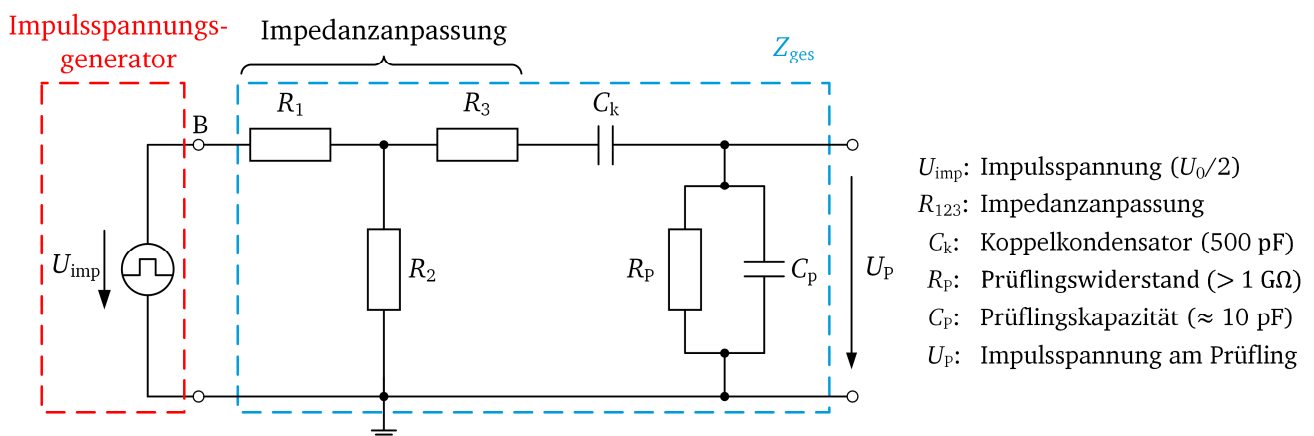


Abbildung 6.2: Aufbau zur Auslegung der verwendeten Schaltung zur Impedanzanpassung (der Aufbau des Impulsspannungsgenerators ist im Anhang A.1 beschrieben)

Damit nun ein Großteil der Impulsspannung U_{imp} über dem Prüfling abfällt, muss $C_k \gg C_p$ gewählt werden. Da die Prüflingskapazität der untersuchten Materialien im Bereich von 10 pF liegt, erfüllt eine Kopplkapazität von 500 pF die geforderte Bedingung³⁰.

Ohne die Impedanzanpassung besteht die Gesamtimpedanz nun aus einer Reihenschaltung aus C_k und C_p . Diese Impedanz kann schließlich für eine Frequenz von 50 MHz (Abschätzung aufgrund der Impulsbreite von 10 ns) berechnet werden und ergibt ca. 320 Ω , was zu einer Reflexion am Prüfling führen würde. Um dies zu vermeiden, wurde die in Abbildung 6.2 dargestellte Impedanzanpassung mit den Widerständen R_1 , R_2 und R_3 realisiert. Die Gesamtimpedanz Z_{ges} lässt sich unter Vernachlässigung von R_p durch Gleichung 6.1 bestimmen.

$$Z_{\text{ges}} = R_1 + \left[\frac{R_2 \cdot (R_3 + X_{C,k} + X_{C,p})}{R_2 + R_3 + X_{C,k} + X_{C,p}} \right] \quad (6.1)$$

Aus Gleichung 6.1 wird deutlich, dass die Wahl von R_1 die Effizienz der Impulsspannung am Prüfling U_p direkt beeinflusst, da R_1 mit dem restlichen Term einen Spannungsteiler bildet. Je kleiner dabei R_1 gewählt wird, desto größer ist die Effizienz, und der Großteil der erzeugten Impulsspannung fällt über dem Prüfling ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bei gleichzeitiger Messung der Impulsspannung am Prüfling durch Variation für R_1 ein Wert von 10 Ω festgelegt, was einer Effizienz von 80 % entspricht. Mit dem festgelegten Wert für R_1 und der Forderung $Z_{\text{ges}} = 50 \Omega$ lassen sich nun unter Berücksichtigung von Gleichung 6.1 passende Wertepaare für R_2 und R_3 rechnerisch ermitteln. In Abbildung 6.3 a) sind die infrage kommenden Wertepaare in Form einer Lösungskurve dargestellt.

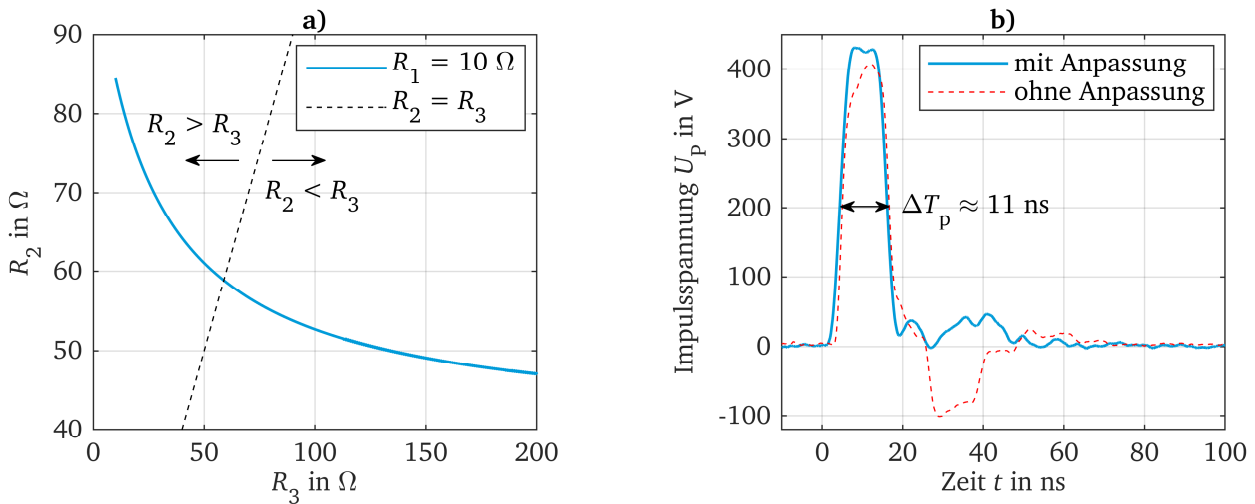


Abbildung 6.3: a) Auslegung von R_2 und R_3 bei der Impedanzanpassung; b) Verlauf der Impulsspannung mit und ohne Impedanzanpassung

Bei einer weiteren Variation von R_2 und R_3 ergab sich, dass für den Fall $R_2 < R_3$ die Impulsspannung zwar geringere Oszillationen besitzt, jedoch der erste Peak ebenfalls stark gedämpft wird und den geforderten rechteckförmigen Verlauf verliert. Aus diesem Grund ist es empfehlenswert, ein Wertepaar aus dem Bereich $R_2 > R_3$ zu wählen. Die verwendeten Widerstandswerte für die Impedanzanpassung sind in Tabelle A.1 im Anhang 0 zusammengefasst.

³⁰ In [Cig2006] wird $C_k \geq 100C_p$ empfohlen.

Die Wirksamkeit der verwendeten Schaltung zur Impedanzanpassung ist in Abbildung 6.3 b) deutlich zu erkennen. Ohne eine entsprechende Anpassung ist der erste Peak bereits leicht verzerrt, und es kommt zu einem negativen Unterschwingen. Die daraus generierten akustischen Signale würden sich dem eigentlichen Messsignal störend überlagern. Durch die Verwendung der vorgestellten Impedanzanpassung wird das Unterschwingen eliminiert und die Impulsform verbessert. Dem dargestellten Impulsverlauf liegt eine Ladespannung von $U_0 = 900 \text{ V}$ und eine Leitungslänge von 1 m zugrunde. Die Impulshöhe entspricht ungefähr dem erwarteten Wert von $U_0/2$, und die Impulsbreite von ca. 11 ns weicht nur minimal von dem mit Gleichung A.1 (im Anhang) berechneten Wert von 10 ns ab. Die Impulsbreite ΔT_p bestimmt dabei maßgeblich die räumliche Auflösung eines PEA-Systems. Die absolute Auflösung ist jedoch zusätzlich von der Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle im Prüfling abhängig. Bevor die Auflösung des entwickelten PEA-Systems bestimmt wird, müssen daher zunächst die akustischen Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien bekannt sein, welche im weiteren Verlauf dieses Kapitels zunächst ermittelt werden müssen, bevor in Kapitel 6.4 die Auflösung bestimmt werden kann.

Mit der erfolgten Auslegung des Impulsspannungsgenerators kann nun der erforderliche Reihenwiderstand R_{DC} bestimmt werden. Bei einer Prüflingskapazität von etwa 10 pF und einer Impulsbreite von 10 ns (es wird dafür eine äquivalente Frequenz von 50 MHz angenommen) ergibt sich eine Prüflingsimpedanz Z_p von ca. 320 Ω . Dementsprechend wird ein Widerstand mit 5 M Ω als Vorwiderstand R_{DC} verwendet, was die Forderung $R_{DC} \gg Z_p$ ohne Weiteres erfüllt.

Temperatureinstellung

Die Hochspannungselektrode El_1 besteht im Inneren aus einer rotationssymmetrischen Zylinderelektrode aus Messing mit einem Durchmesser von 20 mm (siehe Abbildung 6.1). Direkt an diese Elektrode angeschlossen werden der Vorwiderstand R_{DC} und der Koppelkondensator C_k . Wie bereits erwähnt, kann El_1 sowohl geheizt als auch gekühlt werden. Dazu ist eine Durchgangsbohrung integriert, durch die eine Flüssigkeit gepumpt werden kann. Zur Einstellung der Temperatur wird ein Badthermostat des Typs RC 20 CS der Firma LAUDA verwendet, welches über ein zusätzliches Kühlaggregat verfügt. Da die Verkleidung des Badthermostats geerdet ist, muss eine möglichst hochohmige Isolierflüssigkeit verwendet werden, da das Badthermostat sonst den Prüfling überbrücken würde. Aus diesem Grund wird ein Isolieröl des Typs *Shell Diala S3 ZX-I Dried* verwendet.

Die Erdelektrode El_2 besteht aus einer quadratischen Aluminiumplatte, die gleichzeitig als Deckel der darunterliegenden Aluminiumbox dient. In dem realisierten PEA-System ist es lediglich möglich, die Erdelektrode zu heizen, was für die Untersuchungen jedoch ausreicht. Zudem erfordert eine flüssige Heizung bzw. Kühlung der Erdelektrode einen komplexeren Aufbau der Erdelektrode und kann im Fall eines Lecks die sensiblen Komponenten, wie z. B. den piezoelektrischen Wandler beschädigen. Zur Heizung der Erdelektrode werden Heizelemente des Typs DN515-2840 der Firma ThermOptics® direkt auf die Elektrode aufgeschraubt. Über ein externes Labornetzteil mit Gleichspannung versorgt, beträgt die maximale Heizleistung eines einzelnen Elements 40 Watt. Da die Heizelemente über einen integrierten Temperaturregler verfügen, kann mit einem Widerstands-Potentiometer die gewünschte Temperatur eingestellt werden.

Um eine möglichst genaue Temperatureinstellung zu erreichen, sind in beiden Elektroden faseroptische Temperatursensoren integriert und ermöglichen eine Temperaturbestimmung während der gesamten Messdauer. Die Messwerte werden über einen Datenlogger der Firma FISO ausgelesen und an einen

Computer übertragen und abgespeichert. Zur Bestimmung der Elektrodentemperaturen direkt am Prüfling sind beide Elektroden mit Bohrungen versehen, in welche die Sensoren eingeführt werden. Während sich der Temperatursensor in El_1 direkt mittig oberhalb des Prüflings befindet, ist der Sensor in El_2 leicht versetzt angebracht, da sonst die Ausbreitung der akustischen Signale zum piezoelektrischen Wandler hin gestört würden. Eine genauere Beschreibung der Temperaturmessung befindet sich in [Hus2019a].

Akustische Detektionseinheit

Die akustische Detektionseinheit bildet das Herzstück eines PEA-Systems, da innerhalb dieser Einheit die Umwandlung der akustischen Signale in elektrische Signale in Form einer messbaren Spannung stattfindet. Dazu müssen die einzelnen Komponenten an die Prüflingeigenschaften angepasst bzw. dafür ausgelegt werden. Bevor diese Auslegung näher beschrieben wird, sollen zunächst die wichtigsten Grundlagen zur Ausbreitung von akustischen Wellen zusammengefasst werden. Dabei wird auf eine ausführliche Herleitung zur mathematischen Beschreibung von akustischen Wellen verzichtet und auf einschlägige Literatur verwiesen [Mös2015].

Besonders wichtig für die Auslegung eines PEA-Systems sind die unterschiedlichen Materialübergänge und die Beeinflussung der akustischen Wellen an solchen Grenzschichten. Eine charakteristische Größe zur Beschreibung dieser Einflüsse ist die akustische Impedanz Z_i , auch als Schallkennimpedanz der Akustik bekannt, die den akustischen Wellenwiderstand eines Mediums beschreibt. Nach Gleichung 6.2 setzt sich Z_i aus dem Produkt der Materialdichte δ_i und der Schallgeschwindigkeit innerhalb des Mediums v_i zusammen [Mae1999], [Jer1997].

$$Z_i = \delta_i \cdot v_i \quad (6.2)$$

Die Schallgeschwindigkeit v_i ist dabei insbesondere von dem jeweiligen Medium sowie der Temperatur abhängig. In allen Festkörpern wird die Schallgeschwindigkeit durch ihre Wellenlänge bzw. Frequenz beeinflusst. Jeder Frequenzanteil einer akustischen Welle besitzt dabei eine unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit, was zur Dämpfung und Dispersion der Welle führt [Mös2015]. Zur Erläuterung des Wellenverhaltens an Grenzflächen befindet sich im Anhang A ein allgemeines Beispiel.

Zur Auslegung der akustischen Detektionseinheit sind in Abbildung 6.4 waagerechte Darstellungen der verschiedenen Komponenten des PEA-Systems aus Abbildung 6.1 dargestellt. Über den jeweiligen Materialien sind die Bezeichnungen der akustischen Impedanzen Z_i aufgeführt. Für ein besseres Verständnis und zur Auslegung der Komponenten ist es notwendig, die akustischen Impedanzen der verschiedenen Materialien zu berücksichtigen. Dabei besteht die Möglichkeit, auf Werte aus der Literatur zurückzugreifen bzw. die Impedanzen messtechnisch zu ermitteln.

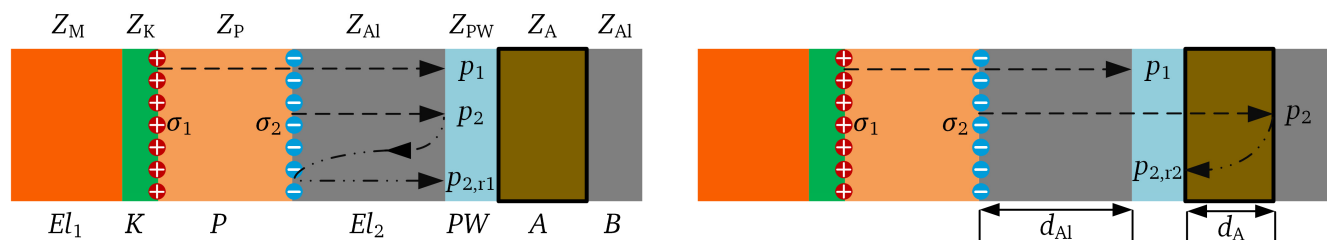


Abbildung 6.4: Darstellung der reflektierten Wellen zur Auslegung der Dicken der Erdelektrode (links) und Absorber (rechts)

Da jedoch die Eigenschaften der meisten Materialien von Hersteller zu Hersteller stark variieren können, wurden die wichtigsten Materialien mit einem Ultraschall-Messsystem des Typs *UKS-D* der Firma GEOTRON am *Institut für Geowissenschaften* der TU Darmstadt untersucht. Dabei wird durch eine Laufzeiterfassung der akustischen Wellen die Schallgeschwindigkeit ermittelt. Zusammen mit den Materialdichten können schließlich die akustischen Impedanzen nach Gleichung 6.2 bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst und zeigen sehr deutlich, dass sich die akustischen Impedanzen sehr stark unterscheiden. Vor allem der Unterschied zwischen den Metallen (Aluminium und Messing) und den restlichen Kunststoffen ist stark ausgeprägt. Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass sich die akustische Impedanz des ungefüllten LSR durch die Zugabe von CB nur geringfügig ändert.

Tabelle 6.1: Übersicht der ermittelten akustischen Impedanzen; Werte mit einem * sind [Cig2006] entnommen

Material	v_i in m/s	δ_i in kg/m ³	Z_i in 10 ⁶ · kg/m ² s
Aluminium (El_2)	6220	2700*	16,8
Messing (El_1)	3930	8600*	33,8
PVDF (PW)	2550	1780*	4,54
PMMA (A)	2778	1180*	3,28
LSR ohne CB (P)	1130	1068	1,21
LSR mit CB (P)	1100	1063	1,17

Mit den ermittelten Werten für die akustische Impedanz lassen sich der Aufbau und die Auslegung der akustischen Detektionseinheit beschreiben. Wird an den Prüfling P eine Gleichspannung angelegt, dann bilden sich an den Grenzflächen zu den beiden Elektroden Flächenladungsdichten σ_1 und σ_2 aus (siehe Abbildung 6.4). Durch die Impulsspannung und die daraus resultierende Coulombkraft entstehen an beiden Ladungsschichten jeweils akustische Wellen p_1 und p_2 . Würde die Messingelektrode El_1 nun direkt auf dem Prüfling sitzen, würde sich aufgrund des Generationskoeffizienten G gemäß Gleichung A.2 (im Anhang A) nur ein Bruchteil des akustischen Signals in Richtung des piezoelektrischen Wandlers PW fortbewegen. Aus diesem Grund muss die bereits erwähnte Kopplungsschicht K eingeführt werden, welche elektrisch leitfähig sein und eine ähnliche akustische Impedanz wie der zu untersuchende Prüfling besitzen muss. In den meisten Fällen wird dafür ein rußgefülltes, leitfähiges Silikonelastomer verwendet. Im Gegensatz dazu ist es notwendig, dass der Prüfling direkt mit der metallischen Erdelektrode El_2 kontaktiert wird, damit, aufgrund der Zusammenhänge in Gleichung A.3 und A.4, nur ein geringer Teil reflektiert und ein Großteil des Signals in Richtung des piezoelektrischen Wandlers transmittiert wird. Wie in Abbildung 6.4 (links) dargestellt, erreichen die akustischen Wellen p_2 zuerst den piezoelektrischen Wandler und werden dort zum Teil wieder reflektiert. Da der Wandler direkt an der Erdelektrode montiert werden muss, ist diese Reflexion nicht zu vermeiden. Der reflektierte Anteil von p_2 wird erneut an der Grenzfläche $P-El_2$ reflektiert und erreicht nach der Laufzeit der Elektrode El_2 erneut den Wandler. Es muss nun verhindert werden, dass das reflektierte Signal $p_{2,r1}$ den piezoelektrischen Wandler vor dem Signal p_1 der Hochspannungselektrode El_1 erreicht, da es sonst zu einer störenden Überlagerung innerhalb des Hauptsignals kommen würde. Um dies zu vermeiden, muss die Dicke d_{AL} der Erdelektrode El_2 so angepasst werden, dass das reflektierte Signal $p_{2,r1}$ den Wandler erst nach p_1

erreicht. Die benötigte Dicke d_{Al} lässt sich gemäß Gleichung 6.3 bestimmen und hängt von der Prüflingsdicke d_p und den Schallgeschwindigkeiten von Aluminium v_{Al} und des Prüflings v_p ab.

$$d_{Al} > \frac{1}{2} d_p \frac{v_{Al}}{v_p} \quad (6.3)$$

Mit den Werten aus Tabelle 6.1 und einer maximalen Prüflingsdicke von $d_p = 4$ mm ergibt sich eine benötigte Dicke von 11 mm für die Erdelektrode El_2 .

Wie in Abbildung 6.4 dargestellt, wird der piezoelektrische Wandler mit einer sog. Backing-Elektrode B aus Aluminium an der Erdelektrode El_2 befestigt. Um Reflexionen direkt an dem Wandler zu vermeiden, muss dieser mit einem sog. Absorber A abgeschlossen werden, der eine ähnliche akustische Impedanz wie der Wandler besitzt. Im Rahmen dieser Arbeit besteht der verwendete piezoelektrische Wandler aus PVDF, und aufgrund der ähnlichen akustischen Impedanz (siehe Tabelle 6.1) wird für den Absorber PMMA (Plexiglas) verwendet. Ähnlich wie im vorherigen Fall der Erdelektrode entstehen in diesem Fall Reflexionen an der Grenzfläche $PW-B$, und die reflektierte Welle $p_{2,r2}$ würde das Hauptsignal überlagern. Durch die Wahl einer geeigneten Dicke d_A des Absorbers gemäß Gleichung 6.4 lässt sich auch dieser Effekt vermeiden.

$$d_A > \frac{1}{2} d_p \frac{v_A}{v_p} \quad (6.4)$$

Mit den Werten aus Tabelle 6.1 und einer maximalen Prüflingsdicke von $d_p = 4$ mm ergibt sich eine benötigte Dicke von 5 mm für den PMMA-Absorber.

In Abbildung 6.5 ist der realisierte Aufbau der akustischen Detektionseinheit mit allen Komponenten dargestellt. Als Kopplungsschicht K wird ein leitfähiges Fluorsilikon verwendet. Im Gegensatz zu herkömmlichen Silikonelastomeren besitzen Fluorsilikone eine höhere Chemikalienbeständigkeit gegenüber diversen aggressiven Flüssigkeiten, wie z. B. Silikonölen, die in der Praxis bevorzugt als Kontaktmittel verwendet werden. Die Erdelektrode El_2 ist mit einer Dicke von 30 mm größer gewählt als die eigentlich benötigte Dicke nach Gleichung 6.3, jedoch stellt dies kein Problem dar, da die Dämpfung und Dispersion von akustischen Wellen in Metallen sehr gering ist im Vergleich zu Kunststoffen.

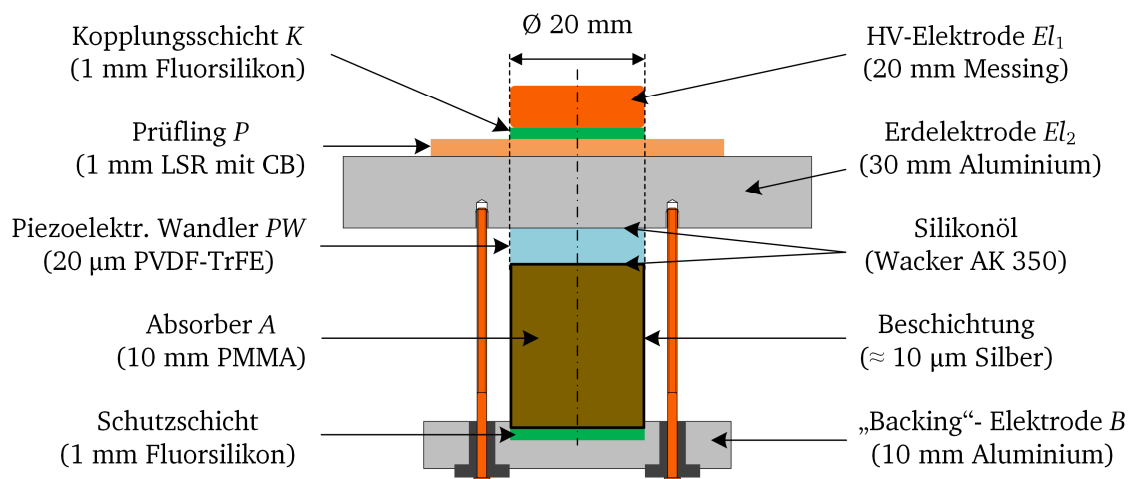


Abbildung 6.5: Für Messungen verwendeter Aufbau der akustischen Detektionseinheit des PEA-Systems mit Maßangaben

Als piezoelektrischer Wandler wird eine PVDF-TrFE-Folie des Typs *Piezotech*[®] FC20 des Herstellers PIE-ZOTECH ARKEMA mit einer Dicke von 20 µm verwendet. Die Wahl der Dicke des Wandlers ist dabei abhängig von der Impulsbreite und den Materialeigenschaften des Prüflings. Die Auslegung dieser Parameter wird in Kapitel 6.4 und im Anhang A.5 im Zusammenhang mit der Auflösung des PEA-Systems genauer beschrieben. Der verwendete Wandler ist für eine einfachere Kontaktierung auf beiden Seiten mit einer dünnen Lage aus Chrom/Gold beschichtet. Die Besonderheit von PVDF-TrFE gegenüber herkömmlichem PVDF liegt in der maximalen Betriebstemperatur des Materials. Aufgrund des Copolymer TrFE (Trifluoroethylene) ist eine Temperatur von bis zu 100 °C ohne Probleme möglich, während PVDF bereits ab 70 °C seine piezoelektrischen Eigenschaften verliert. Um Lufteinschlüsse zwischen der sehr dünnen Piezofolie und dem Absorber zu vermeiden, wird auf beide Kontaktflächen zunächst eine geringe Menge Silikonöl des Typs *Wacker*[®] AK 350 aufgetragen. Der verwendete Absorber besteht aus Plexiglas (PMMA) und hat eine Dicke von 10 mm und erfüllt somit die Bedingung in Gleichung 6.4. Damit die beiden Seiten des piezoelektrischen Wandlers über ein Koaxialkabel mit dem Eingang des Verstärkers verbunden werden können, ist der Absorber vollständig mit einer dünnen Schicht aus Silber beschichtet, wodurch ein direktes Anbringen des Kabels an der Piezofolie vermieden wird. Der Absorber sowie der piezoelektrische Wandler werden über die „Backing“-Elektrode an der Erdelektrode verschraubt. Damit die Piezofolie zentriert zur Hochspannungselektrode angebracht werden kann, ist in der „Backing“-Elektrode eine entsprechende Vertiefung mit dem Durchmesser des Absorbers vorgesehen. Durch das Verschrauben besteht die Gefahr, dass die sensible Piezofolie beschädigt wird, und aus diesem Grund befindet sich zur mechanischen Dämpfung eine Schicht des leitfähigen Fluorsilikons innerhalb der Vertiefung. Um zu vermeiden, dass die Piezofolie kurzgeschlossen wird, sind in der „Backing“-Elektrode zwei PVC-Durchführungen zur isolierten Befestigung der Metallschrauben eingebaut (siehe Abbildung 6.5).

6.2 Inbetriebnahme und Optimierungen des PEA-Systems

In diesem Abschnitt wird das gemessene Spannungssignal genauer beschrieben, wobei der Fokus auf den zuvor ausgelegten Komponenten liegt. Des Weiteren wird der Einfluss des häufig verwendeten Silikonöls als Kontaktmittel zum Prüfling diskutiert.

Das von dem piezoelektrischen Wandler erzeugte und von der Verstärkerkaskade verstärkte Spannungssignal wird mit einem digitalen Speicheroszilloskop (DSO) visualisiert. In Abbildung 6.6 ist der gemessene Gesamtverlauf der Spannung U_{Oszi} über der Zeit dargestellt. Dabei wurde ein LSR-Prüfling mit einer Dicke von 1 mm bei einer Gleichspannung von +10 kV polarisiert. Der Impulsspannungsgenerator wird über einen Funktionsgenerator mit einer Schaltfrequenz von 100 Hz betrieben und erzeugt eine Impulsspannung mit einer Impulsbreite von 11 ns und einer Impulshöhe von ca. 450 V (siehe Impulsverlauf in Abbildung 6.3). Zum Zeitpunkt t_0 ist das über die Antenne eingekoppelte Triggersignal des Impulsspannungsgenerators deutlich zu erkennen. Zwischen den Zeitpunkten t_1 und t_2 liegt das eigentliche Hauptsignal des untersuchten Prüflings, wobei sich an der Stelle t_1 die Erdelektrode und an der Stelle t_2 entsprechend die Hochspannungselektrode befindet. Auf den genauen Verlauf des Hauptsignals und die erforderlichen Schritte der Signalverarbeitung wird in Kapitel 6.3 näher eingegangen. In Abbildung 6.6 wird deutlich, dass das Hauptsignal um die Zeitdauer t_1 verschoben ist, was an der Dicke d_{Al} der zuvor beschriebenen Erdelektrode liegt. Mit der gemessenen Schallgeschwindigkeit von Aluminium $v_{\text{Al}} = 6220 \text{ m/s}$ (siehe Tabelle 6.1) und der entsprechenden Dicke von $d_{\text{Al}} = 30 \text{ mm}$ ergibt sich eine theoretische Laufzeit von ca. 4,8 µs, die sehr gut mit der tatsächlich gemessenen Laufzeit t_1 übereinstimmt.

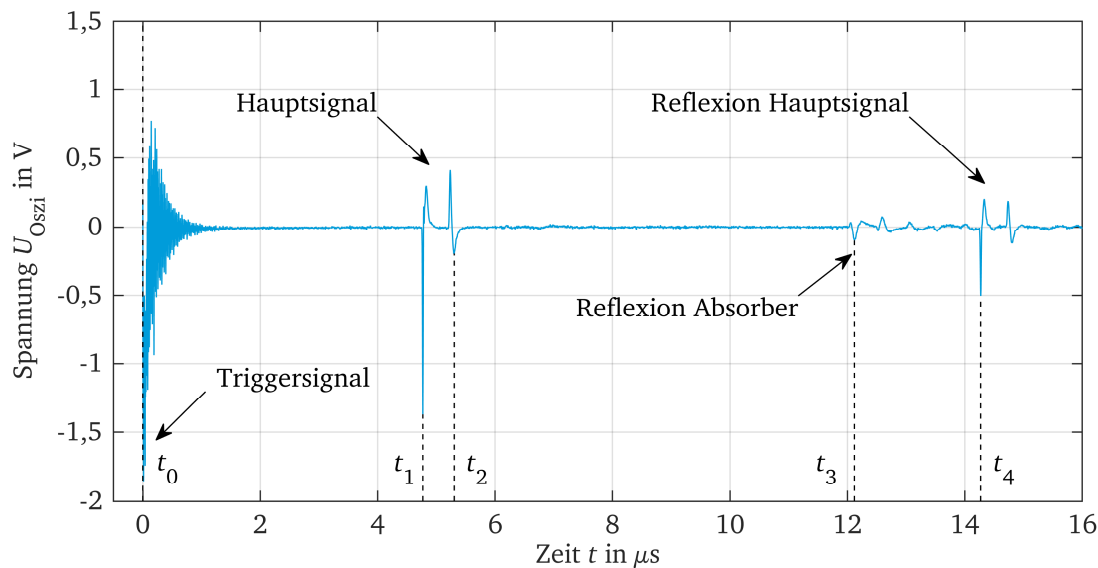


Abbildung 6.6: Darstellung des Gesamtverlaufs der gemessenen Spannung am digitalen Speicheroszilloskop mit dem entwickelten PEA-System

Mit den entsprechenden Werten der Schallgeschwindigkeit $v_A = 2778 \text{ m/s}$ und der Dicke von $d_A = 10 \text{ mm}$ beträgt die theoretische Laufzeit innerhalb des Absorbers ca. $3,6 \mu\text{s}$, wobei die Reflexion nach der doppelten Laufzeit von $7,2 \mu\text{s}$ den piezoelektrischen Wandler erreicht. Die gemessene Laufzeit in Abbildung 6.6 (Differenz zwischen t_1 und t_3) zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Wie zuvor in Abbildung 6.4 beschrieben, kommt es innerhalb der Erdelektrode zu einer weiteren Reflexion des Hauptsignals, welche rein theoretisch nach der dreifachen Laufzeit der Erdelektrode bei ca. $14,4 \mu\text{s}$ auftreten müsste. Die gemessene Reflexion des Hauptsignals zum Zeitpunkt t_4 bestätigt den theoretisch ermittelten Wert. Aus dem dargestellten Gesamtverlauf des Spannungssignals lässt sich schließen, dass die Reflexionen aufgrund der Erdelektrode und des Absorbers durch die Wahl der entsprechenden Dicken das Hauptsignal zwischen t_1 und t_2 nicht überlagern. Des Weiteren verhindert die zeitliche Verzögerung innerhalb der Erdelektrode eine Überlagerung des Hauptsignals mit der Störung des Triggersignals.

Kontaktierung der Prüflinge

Wie bereits in Abbildung 6.5 dargestellt, wird als Kopplungsschicht zwischen Hochspannungselektrode und Prüfling ein leitfähiges Fluorsilikon verwendet. Damit das Fluorsilikon an der Messingoberfläche der Hochspannungselektrode haftet, wird zunächst eine geringe Menge Silikonöl auf das Messing aufgetragen. Beim Anpressen des Fluorsilikons mit dem Messing bleibt dieses schließlich aufgrund der Adhäsion haften. Damit das Fluorsilikon beim Aufsetzen der Hochspannungselektrode El_1 auf den Prüfling nicht verrutscht, ist die Elektrode um 1 mm in den PVC-Stempel eingelassen. Mit einer Fluorsilikonstärke von 2 mm und den zuvor erwähnten PVC-Abstandshaltern wird der Prüfling um ca. 5% zusammengedrückt. Dies gewährleistet zum einen eine gute Kontaktierung, und zum anderen wird durch die Abstandshalter eine zu starke Verformung des elastischen LSR-Prüflings verhindert. Durch die Wahl unterschiedlicher Dicken der Abstandshalter können LSR-Prüflinge mit verschiedenen Dicken unter den gleichen Bedingungen untersucht werden. Um mögliche Luftpneinschlüsse zu vermeiden, ist es in der Praxis üblich, ein Kontaktmittel zwischen den Elektroden und dem Prüfling zu verwenden. Ohne genauere

Spezifikation wird in der Regel ein Silikonöl als Kontaktmittel in der Literatur angegeben. Nach ersten Untersuchungen konnte im Fall des Silikonöls *Wacker® AK 350* jedoch festgestellt werden, dass sich das LSR an der Kontaktfläche optisch verändert, was auf eine Migration des Silikonöls zurückgeführt wurde. Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurden LSR-Prüflinge mit verschiedenen Kontaktmitteln in einer dem realen Aufbau ähnlichen Anordnung gelagert und die Gewichtszunahme mit einer Feinwaage bestimmt (siehe Abbildung 6.7, links). Zusätzlich zu dem Silikonöl *Wacker® AK 350* wurden als Kontaktmittel das Silikonöl *Wacker® AP 1000* und das ebenfalls von *Wacker®* hergestellte Produkt *Powersil Paste AP* untersucht. Vor jeder Gewichtsmessung wurden die Prüflinge gründlich mit Isopropanol gereinigt und anschließend wieder die gleiche Menge des jeweiligen Kontaktmittels aufgetragen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 6.7 (rechts) dargestellt und zeigt die zeitliche Veränderung der relativen Gewichtszunahme. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Fall des Silikonöls *Wacker® AK 350* eine starke Migration in das LSR vorliegt und es somit nicht als Kontaktmittel geeignet ist.

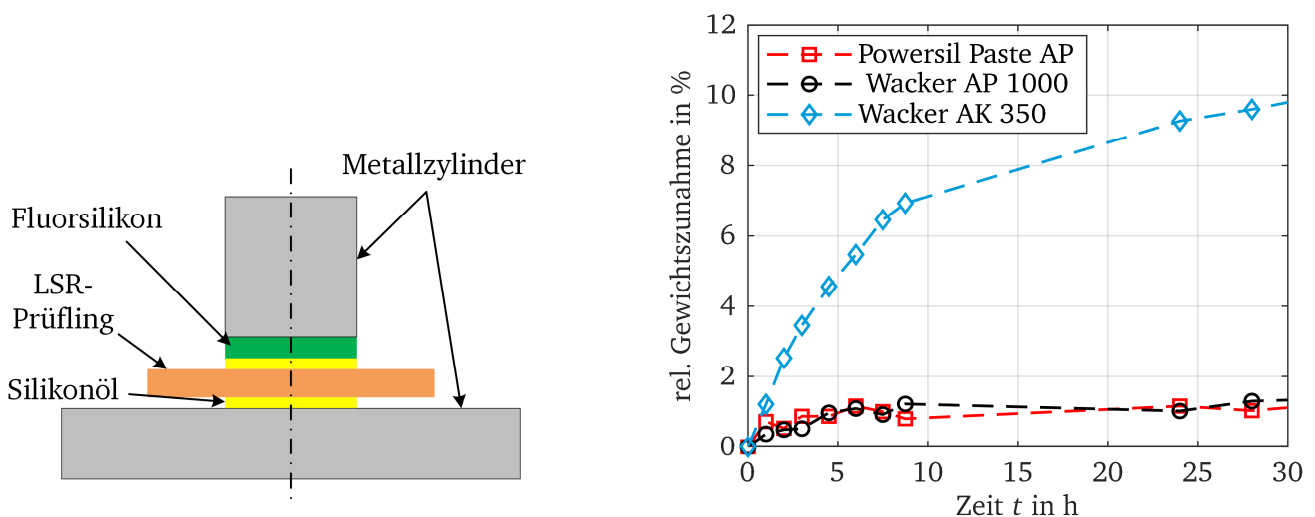


Abbildung 6.7: Äquivalenter Aufbau zur Untersuchung des Kontaktmitteleinflusses auf das LSR (links); Zeitabhängige Gewichtszunahme für verschiedene Kontaktmittel

Die beiden Kontaktmittel *Wacker® AP 1000* und *Powersil® Paste AP*³¹ zeigen beide eine sehr geringe relative Gewichtszunahme von unter zwei Prozent und sind für die untersuchten LSR-Prüflinge besser geeignet. Der Grund dafür lässt sich mit einem Blick in die Datenblätter der Produkte [Wac2019] durch den Anteil der Phenyl-Gruppen in den Siloxanketten erklären. Trotz der sehr geringen Gewichtsänderung konnte bei diesen beiden Kontaktmitteln jedoch eine deutliche optische Trübung der LSR-Oberfläche beobachtet werden, die auch nach einer intensiven Reinigung verblieb. Da in den durchgeführten Voruntersuchungen kein nennenswerter Unterschied in der Raumladungsverteilung mit oder ohne Kontaktmittel beobachtet werden konnte, wurde bei den folgenden Untersuchungen auf ein Kontaktmittel verzichtet, um einen möglichen Einfluss zu vermeiden. Aufgrund der glatten LSR-Oberfläche, bedingt durch die polierten Messingformen zur Herstellung, sowie der glatten Elektrodenoberflächen können zudem Lufteinschlüsse vermieden werden.

³¹ Es sei angemerkt, dass das Produkt *Powersil® Paste AP* häufig im Mittelspannungsbereich für Aufschiebemuffen eingesetzt wird. Dabei sollen zum einen Lufteinschlüsse zwischen der Kabel- und Muffenisolierung gefüllt werden und zum anderen das Aufschieben der Muffen an sich erleichtert werden.

6.3 Signalverarbeitung der gemessenen PEA-Signale

In diesem Abschnitt soll die zur Auswertung der PEA-Messungen durchgeführte Signalverarbeitung des Messsignals beschrieben werden. Dazu ist in Abbildung 6.8 der gemessene Spannungsverlauf U_{mess} des Hauptsignals eines zuvor depolarisierten LSR-Prüflings dargestellt. Der negative sowie der positive Peak entsprechen den Flächenladungsdichten σ_1 und σ_2 der Hochspannungs- und Erdelektrode (vgl. Abbildung 6.4). Es ist deutlich erkennbar, dass direkt nach diesen Spannungsspeaks im Bereich der beiden Elektroden ein Überspringen des Spannungssignals stattfindet, was auf die Systemantwort des PEA-Systems und nicht auf vorhandene Raumladungen zurückzuführen ist [Mor1997].

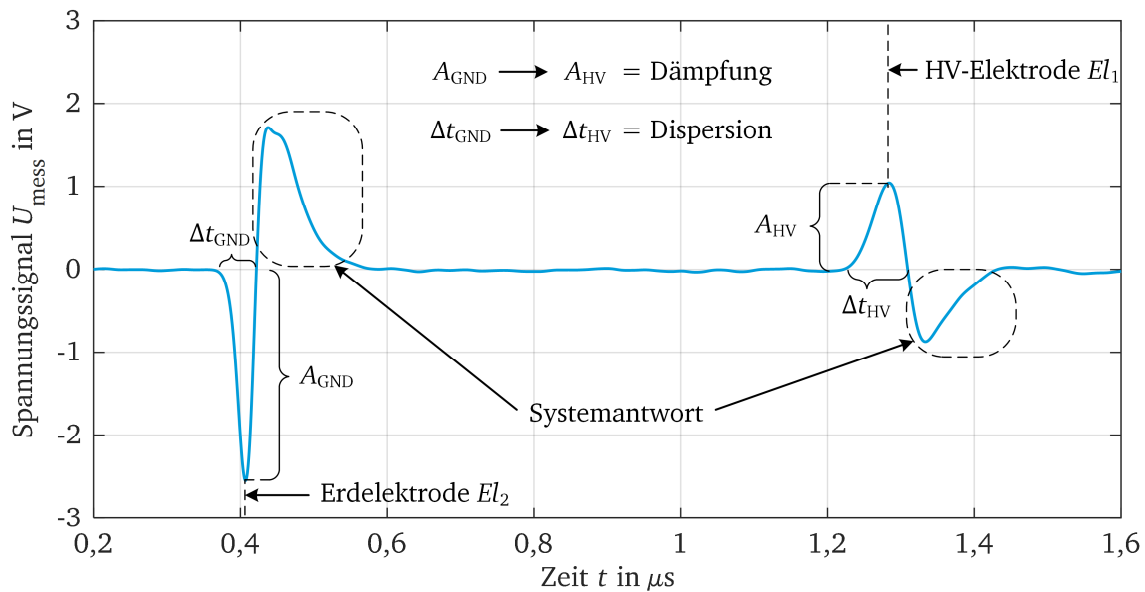


Abbildung 6.8: Einfluss der Systemantwort, Dämpfung und Dispersion auf das PEA-Messsignal

Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Spannungsspeaks in ihrem Scheitelwert A sowie in ihrer Breite Δt unterscheiden. Das Signal im Bereich der Hochspannungselektrode El_1 ist im Vergleich zum Signal an der Erdelektrode El_2 gedämpft und dispergiert (verbreitert). Während die Systemantwort durch das PEA-System bestimmt wird, ist diese Form der Signalverzerrung auf die Materialeigenschaften und die Schallausbreitung innerhalb des untersuchten Prüflings zurückzuführen [Jer1997], [Mor1997].

In den folgenden beiden Abschnitten werden diese beiden Effekte näher beschrieben und die zur Korrektur notwendige Signalverarbeitung erläutert. Für eine detailliertere mathematische Beschreibung dieser Prozesse sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Li1994b], [Jer1997], [Mor1997], [Li1998].

6.3.1 Entfernung der Systemantwort

Die in Abbildung 6.8 dargestellte Systemantwort hat ihren Ursprung in der Übertragungscharakteristik des piezoelektrischen Wandlers und der Verstärker. Die Kapazität des Wandlers und die Eingangsimpedanz der Verstärker bilden für das zu messende Signal einen Hochpassfilter. Dadurch kann es vorkommen, dass die Grenzfrequenz des Filters innerhalb des Frequenzbereichs des akustischen Signals liegt. Ist dies der Fall, dann werden niedrige Frequenzanteile des Nutzsignals gedämpft und führen zu

einem Signalüberschwingen. Eine Möglichkeit zur Vermeidung des Problems ist die Verwendung eines Verstärkers mit einer höheren Eingangsimpedanz von z. B. 50 kΩ anstatt 50 Ω, jedoch besitzen solche Verstärker eine weitaus höhere Rauschzahl und erschweren somit die Signalverarbeitung [Mor1997]. Eine andere Möglichkeit besteht darin, aus dem gemessenen Signal die Übertragungsfunktion $h_{\text{PEA}}(t)$ des PEA-Systems zu bestimmen und eine anschließende mathematische Korrektur zur Entfernung der Systemantwort durchzuführen. In der Literatur existieren verschiedene Verfahren und Filterfunktionen, um den ursprünglichen Signalverlauf zu bestimmen [Li1994b], [Jer1997], [Lun2019]. Da speziell für elastische Materialien zusätzliche Schritte der Signalverarbeitung, wie z. B. zur Korrektur der Dämpfung und Dispersion (siehe Kapitel 6.3.2), notwendig sind, wird an dieser Stelle das verwendete Verfahren näher beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wird die sog. *Referenzmethode* angewendet, deren detaillierte Herleitung in zahlreichen Literaturquellen beschrieben wird [Li1994b], [Jer1997]. Eine sehr gute Übersicht über diese Methode wird in IEC/TS 62758 gegeben, und das Verfahren ist in dem Diagramm in Abbildung 6.9 dargestellt.

Die in Abbildung 6.9 dargestellte Signalverarbeitung erfolgt dabei in einem selbst geschriebenen *MATLAB*[®]-Skript. Zur Korrektur der Systemantwort ist es notwendig, die Übertragungsfunktion $h_{\text{PEA}}(t)$ zu bestimmen, um damit die gemessene Spannung $U_{\text{mess}}(t)$ in die korrigierte Spannung $U_{\text{kor},1}(t)$ umzurechnen. Während hierfür im Zeitbereich eine Faltungsoperation notwendig ist, vereinfacht sich die Berechnung im Frequenzbereich zu einer einfachen Multiplikation (siehe Gleichung 6.5).

$$U_{\text{kor},1}(f) = H_{\text{PEA}}^{-1}(f) \cdot U_{\text{mess}}(f) \quad (6.5)$$

Die Frequenzspektren der einzelnen Signale werden dabei in *MATLAB*[®] mittels FFT (*Fast Fourier Transformation*) aus den jeweiligen Zeitsignalen bestimmt. Zur Bestimmung der Übertragungsfunktion $H_{\text{PEA}}(f)$ wird aus dem Hauptsignal der erste, nicht gedämpfte Spannungsspeak mit der dazugehörigen Systemantwort als sog. Referenzsignal $U_{\text{ref}}(t)$ verwendet. Der restliche Bereich des Hauptsignals wird zu Null gesetzt. Es ist zu beachten, dass der Prüfling vollständig depolarisiert ist bzw. sich keinerlei Raumladung im Inneren des Prüflings befindet, da ansonsten ein Teil dieser Ladung fälschlicherweise als Systemantwort betrachtet werden würde. Aus dem Kehrwert von $U_{\text{ref}}(f)$ ergibt sich bereits rein theoretisch die benötigte Übertragungsfunktion, jedoch werden aufgrund der Kehrwertbildung hochfrequente Anteile kleiner Amplitude im Spektrum verstärkt und überlagern vollständig das Nutzsignal. Zur Unterdrückung der hochfrequenten Anteile besteht die Möglichkeit, verschiedene Filterkonzepte anzuwenden, wobei am häufigsten der sog. *Wiener-Filter* oder der *Gauß-Filter* verwendet werden. Eine gute Übersicht über die Funktionsweise und den Einfluss der beiden Filter wird in [Jer1997] und [Lun2019] gegeben. Aufgrund der einfacheren Implementierung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Gauß-Filter 3. Ordnung mit der in Gleichung 6.6 beschriebenen Übertragungsfunktion $G(f)$ verwendet.

$$G(f) = \left(e^{-\frac{f^2}{2\gamma^2}} \right)^3 \quad (6.6)$$

Dabei lässt sich über den Parameter γ die Grenzfrequenz f_g des Gauß-Filters einstellen. In IEC/TS 62758 wird dabei die Grenzfrequenz so gewählt, dass das Rauschen minimiert wird, während das Nutzsignal erhalten bleibt. Für die hier durchgeführten PEA-Untersuchungen wurde eine Grenzfrequenz von $f_g = 35$ MHz für den Gauß-Filter verwendet.

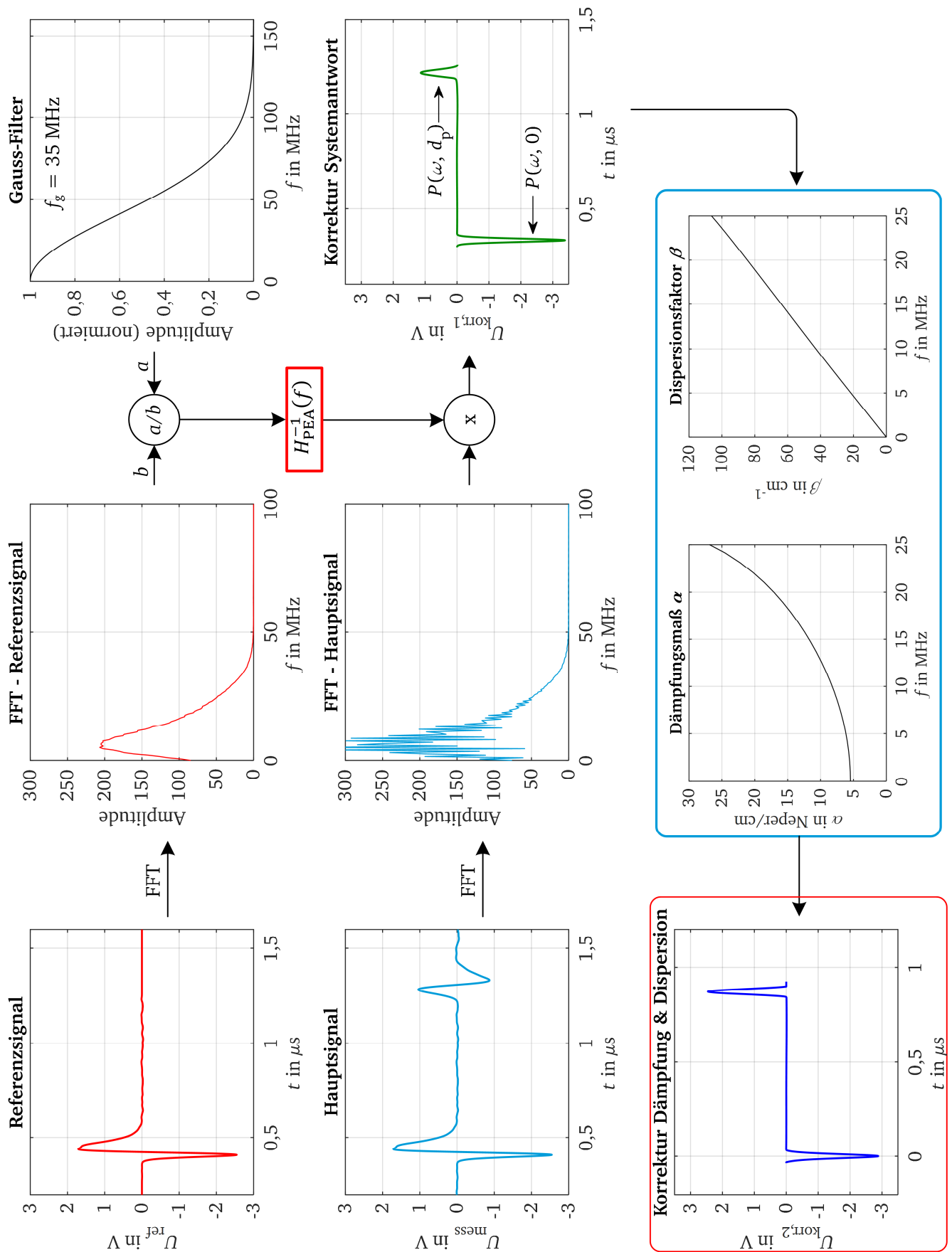


Abbildung 6.9: Verfahren der Referenzmethode zur Signalverarbeitung bei der PEA-Methode (gezeigt für das in dieser Arbeit untersuchte LSR) nach [Li1998], [Cig2006] und [Hus2020a]

Die gesamte Übertragungsfunktion setzt sich gemäß Gleichung 6.7 aus dem Frequenzspektrum des Referenzsignals $U_{\text{ref}}(f)$ und des Gauß-Filters $G(f)$ zusammen.

$$H_{\text{PEA}}^{-1}(f) = \frac{1}{U_{\text{ref}}(f)} \cdot G(f) \quad (6.7)$$

Das korrigierte Spannungssignal $U_{\text{kor},1}(t)$ lässt sich schließlich, wie in Gleichung 6.8 beschrieben, durch eine IFFT (*Inverse Fast Fourier Transformation*) von Gleichung 6.5 bestimmen, und das entsprechende Ergebnis ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

$$U_{\text{kor},1}(t) = \text{IFFT} \left\{ \frac{1}{U_{\text{ref}}(f)} \cdot G(f) \cdot U_{\text{mess}}(f) \right\} \quad (6.8)$$

Wie in Abbildung 6.9 zu erkennen, ist nach der Bestimmung der Übertragungsfunktion des PEA-Systems $H_{\text{PEA}}(f)$ eine erfolgreiche Korrektur bzw. die Entfernung der Systemantwort gemäß dem Verfahren aus [Cig2006] möglich, jedoch ist der zweite Peak des korrigierten Spannungssignals $U_{\text{kor},1}(t)$ noch immer gedämpft und dispergiert. Zur Korrektur dieser beiden Effekte muss das Signal $U_{\text{kor},1}(t)$ in einem weiteren Berechnungsschritt verarbeitet werden. Da diese Schritte nicht Teil der vorhandenen Standards bzw. Normen [Cig2006] und *IEC/TS 62758* sind, wird darauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

6.3.2 Korrektur der Dämpfung und Dispersion

Wie bereits erwähnt, muss das Signal $U_{\text{kor},1}(t)$ in einem weiteren Schritt bzgl. der Dämpfung und Dispersion innerhalb des Prüflings korrigiert werden. Jedes Material hat einen gewissen Einfluss auf die Ausbreitung von akustischen Wellen und kann durch den Zusammenhang in Gleichung 6.9 beschrieben werden [Li1998], [Wen2018].

$$P(\omega, x) = P(\omega, 0) \cdot e^{-[\alpha(\omega) + i\beta(\omega)] \cdot x} \quad (6.9)$$

Dabei beschreibt $P(\omega, x)$ das Spektrum der akustischen Welle an einer beliebigen Stelle x innerhalb des Prüflings und $P(\omega, 0)$ das Signal, welches von der Ladungsschicht $\sigma_2(x = 0)$ an der Erdelektrode El_2 erzeugt wurde. Das Dämpfungsmaß $\alpha(\omega)$ beschreibt die frequenzabhängige Dämpfung der akustischen Welle, während der Dispersionsfaktor $\beta(\omega)$ die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und damit die Verbreiterung der Welle beschreibt. Da die Dämpfung und Dispersion innerhalb der Erdelektrode vernachlässigbar klein sind, kann für $P(\omega, 0)$ das gemessene Signal an der Erdelektrode verwendet werden [Li1998]. Zur Bestimmung der beiden Faktoren $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$ wird in Gleichung 6.9 für x die Prüflingsdicke d_p eingesetzt, wobei $P(\omega, d_p)$ die akustische Welle ausgehend von der Hochspannungselektrode El_1 beschreibt. Durch das Einsetzen der genannten Parameter in Gleichung 6.9 können schließlich $\alpha(\omega)$ und $\beta(\omega)$ bestimmt werden [Li1998], [Wen2018].

$$\alpha(\omega) = -\ln \left\{ \frac{|P(\omega, d_p)|}{|P(\omega, 0)|} \right\} \cdot \frac{1}{d_p} \quad (6.10)$$

$$\beta(\omega) = -\left\{\arg\left(P(\omega, d_p)\right) - \arg\left(P(\omega, 0)\right)\right\} \cdot \frac{1}{d_p} \quad (6.11)$$

In Gleichung 6.11 steht der Ausdruck \arg für das Argument einer komplexen Zahl und gibt die entsprechende Phasenlage an. In Abbildung 6.9 sind die ermittelten Spektren für den Dämpfungsmaß $\alpha(\omega)$ und den Dispersionsfaktor $\beta(\omega)$ dargestellt. Wie in [Bod2006a] gezeigt wurde, erhält man bei der Annahme von Gaußförmigen Signalen für $P(\omega, d_p)$ und $P(\omega, 0)$ eine von der Frequenz quadratisch abhängige Dämpfung $\alpha(\omega)$ sowie eine von der Frequenz linear abhängige Dispersion $\beta(\omega)$. Dieser Zusammenhang kann durch die aus den gemessenen Signalen bestimmten Verläufe bestätigt werden. Das korrigierte Spannungssignal $U_{\text{kor},2}(t)$ kann schließlich über die Vorschrift in Gleichung 6.12 vollständig berechnet werden. Alle später gezeigten Ladungsdichteverteilungen wurden entsprechend korrigiert.

$$U_{\text{kor},2}(t) = \text{IFFT}\{U_{\text{kor},1}(f) \cdot e^{-[\alpha(\omega)+i\beta(\omega)] \cdot x}\} \quad (6.12)$$

6.3.3 Bestimmung des Kalibrierfaktors

Wie in Abbildung 6.9 dargestellt, werden durch die beschriebene Signalverarbeitung des gemessenen Spannungssignals $U_{\text{mess}}(t)$ die Einflüsse der Systemantwort sowie die Dämpfungs- und Dispersionscharakteristiken des Prüflings erfolgreich korrigiert. Das korrigierte Signal $U_{\text{kor},2}(t)$ muss jedoch noch in einem letzten Schritt in die entsprechende Ladungsdichte ρ umgerechnet werden. Dazu wird zu Beginn jeder PEA-Messung ein Kalibrierfaktor K_{Kal} bestimmt, mit dem eine Umrechnung des Spannungssignals möglich ist. Die Umrechnung erfolgt dabei gemäß dem Zusammenhang in Gleichung 6.13 und wird im Folgenden kurz erläutert. Auf eine detaillierte Herleitung des Zusammenhangs in Gleichung 6.13 wird an dieser Stelle verzichtet und auf den Anhang A.4 verwiesen.

Zunächst muss das zeitabhängige Spannungssignal $U_{\text{kor},2}(t)$ in ein von der Position x abhängiges Signal $U_{\text{kor},2}(x)$ umgerechnet werden, wozu die Schallgeschwindigkeit innerhalb des Prüflings v_p verwendet wird. In Abbildung 6.10 a) ist das Spannungssignal für einen LSR-Prüfling mit einer Dicke von 1 mm dargestellt.

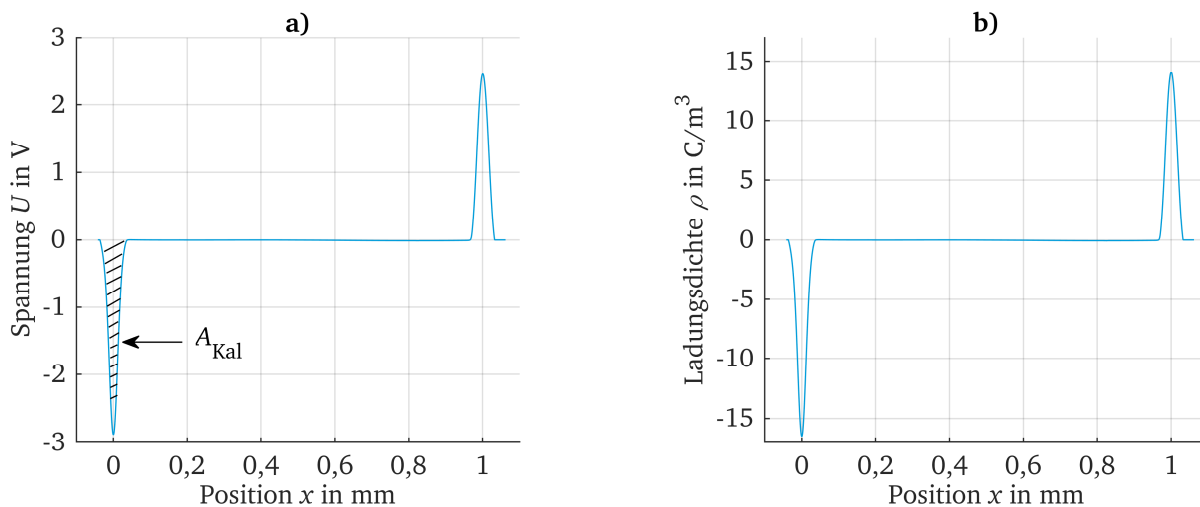


Abbildung 6.10: a) Korrigiertes Spannungssignal mit markierter Fläche zur Bestimmung des Kalibrierfaktors; b) Mit Kalibrierfaktor umgerechneter Verlauf der Ladungsdichte

Der Kalibrierfaktor K_{Kal} wird wie in Abbildung 6.10 a) dargestellt bestimmt, indem die sog. Kalibrierfläche A_{Kal} des Spannungspeaks U_{Kal} im Bereich der Erdelektrode auf die dort theoretisch existierende Flächenladungsdichte σ_2 gemäß Gleichung 6.14 bezogen wird.

$$\rho = \frac{U_{\text{kor},2}(x)}{K_{\text{Kal}}} \quad (6.13)$$

$$K_{\text{Kal}} = \frac{A_{\text{Kal}}}{\sigma_2} = \frac{d_p \cdot \int U_{\text{Kal}}(x) dx}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot U_{\text{DC}}} \quad (6.14)$$

Die Flächenladungsdichte σ_2 besitzt dabei die Einheit $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ und die Fläche A_{Kal} die Einheit $\text{V} \cdot \text{m}$. Dadurch ergibt sich für den Kalibrierfaktor K_{Kal} die Einheit Vm^{-3}/C . Abschließend wird aus dem Spannungssignal $U_{\text{kor},2}(x)$ unter Verwendung von Gleichung 6.14 der Verlauf der Ladungsdichte ρ innerhalb des Prüflings berechnet (siehe Abbildung 6.10 b)).

6.4 Räumliche Auflösung und Linearität

In diesem Abschnitt werden die erreichte räumliche Auflösung und die Linearität des PEA-Systems angegeben. Eine detailliertere Beschreibung zur Bestimmung der Auflösung und Linearität befindet sich im Anhang A.5. Dabei orientiert sich das beschriebene Vorgehen an der Cigré-Broschüre *TB 288* [Cig2006] und der *IEC/TS 62758*.

Die räumliche Auflösung eines PEA-Systems kann als absolute Größe oder als relative Größe, bezogen auf die Prüflingsdicke d_p , angegeben werden, wobei die relative Auflösung die Prüflingsdicke berücksichtigt und daher praktischer ist. Für das in dieser Arbeit untersuchte LSR und eine Impulsspannungsbreite ΔT_p von 11 ns ergibt sich eine absolute Auflösung von ca. 12 μm . Bei einer Prüflingsdicke von $d_p = 1 \text{ mm}$ ergibt sich daraus für das entwickelte PEA-System eine relative Auflösung von ca. 1,2 %. In [Cig2006] wird eine relative Auflösung von kleiner fünf Prozent empfohlen.

Die in Kapitel 6.3.3 durchgeführte Kalibrierung zur Bestimmung des Kalibrierfaktors K_{Kal} sollte generell bei niedrigen Spannungen durchgeführt werden, um eine mögliche Ladungsträgerinjektion während des Kalibriervorgangs zu vermeiden. Dieser bei niedrigen Spannungen ermittelte Faktor K_{Kal} wird nun bei der Untersuchung desselben Prüflings ebenfalls für höhere Spannungen verwendet. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass sich der Kalibrierfaktor in Abhängigkeit der angelegten Spannung nicht ändert. Um dies zu ermitteln, wird in *IEC/TS 62758* empfohlen, bei demselben Prüfling die Spannung stufenweise zu erhöhen und aus der Ladungsdichteverteilung ρ die elektrische Feldstärke E_{DC} zu berechnen. Je geringer die Abweichungen der berechneten Feldstärken gegenüber den theoretischen Feldstärken sind, desto höher ist dabei die Linearität des Systems. Zu diesem Zweck wurde ein LSR-Prüfling mit einer Dicke von $d_p = 1 \text{ mm}$ bei verschiedenen Spannungshöhen und Spannungspolaritäten untersucht und ausgewertet. In Abbildung 6.11 a) sind die aus den Ladungsdichten berechneten Verläufe der elektrischen Feldstärke E_{DC} exemplarisch für verschiedene Spannungen dargestellt. Die Verläufe der dazugehörigen Ladungsdichten sowie für die elektrischen Potentiale sind im Anhang in Abbildung A.3 dargestellt. Die berechneten relativen Abweichungen $\Delta E/E_{\text{DC}}$ wurden für beide Polaritäten bis zu einer elektrischen Feldstärke von 20 kV/mm berechnet (siehe Abbildung 6.11 b)). Die maximale Abweichung, die im Rahmen dieser Voruntersuchung ermittelt wurde, beträgt dabei ca. 4,2 %. Dieser Wert kann im Folgenden für die generelle Messabweichung der ausgewerteten PEA-Messungen verwendet werden.

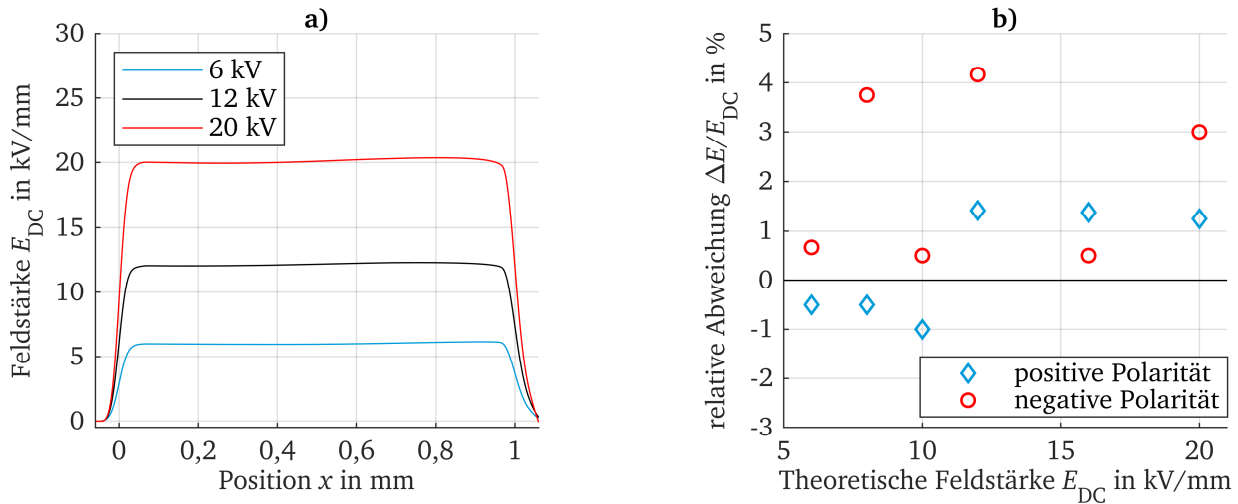


Abbildung 6.11: a) Aus der gemessenen Ladungsdichteverteilung berechneter Verlauf der elektrischen Feldstärke für verschiedene Spannungen im PEA-System; b) relative Abweichung der berechneten zur angelegten Feldstärke für beide Polaritäten

6.5 Durchgeführte Parametervariationen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten PEA-Untersuchungen vorgestellt und anschließend diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Vielzahl von Parametervariationen bzgl. der elektrischen Feldstärke E , Temperatur T und Füllstoffkonzentration Φ_F durchgeführt. Aus Übersichtsgründen werden nachfolgend nur einige dieser Parametervariationen vorgestellt, um die wichtigsten und zielführendsten Erkenntnisse zu diskutieren. Alle dargestellten Ladungsdichten wurden aus den gemessenen Spannungssignalen gemäß Gleichung 6.13 und 6.14 berechnet. Ein wichtiger Parameter zur Umrechnung bzw. zur Bestimmung des Kalibrierfaktors K_{Kal} ist dabei die relative Permittivität des untersuchten Materials. Es ist zu beachten, dass die relative Permittivität von der Temperatur, der elektrischen Feldstärke und der Füllstoffkonzentration abhängt und je nach Parametervariation angepasst werden muss. Aus diesem Grund wurden für die nachfolgenden PEA-Auswertungen die gemessenen Permittivitäten aus Kapitel 4.2.2 verwendet (siehe dazu Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13). Für alle hier dargestellten Ergebnisse wurden Prüflinge mit einer Dicke von 1 mm und eine Impulsspannung mit einer Höhe von 450 V und einer Impulsbreite von 11 ns verwendet. Für jede Messung wurden frische und zuvor depolarisierte Prüflinge verwendet.

Allgemeine Ladungsdichteverteilung bei Polarisation- und Depolarisation

Bevor in den nächsten Abschnitten die Einflüsse verschiedener Parameter auf das Raumladungsverhalten in LSR untersucht werden, sollen zunächst einige wichtige Merkmale der Ladungsdichteverteilungen $\rho(x)$ während der Polarisations- und Depolarisationsphase vorgestellt werden. Dazu sind in Abbildung 6.12 die exemplarische Ladungsdichteverteilung eines ungefüllten LSR ($\Phi_F = 0$ %) dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass es sich um eine Polarisation mit einer positiven Gleichspannung handelt, da sich direkt nach dem Einschalten an der Stelle der Erdelektrode ($x = 0$ mm) eine negative Ladungsdichte bzw. an der Stelle der Hochspannungselektrode ($x = 1$ mm) eine positive Ladungsdichte in der Verteilung von $\rho_{pol}(x)$ ausbildet. Darüber hinaus ist in der Ladungsdichteverteilung nach einer Polarisationsdauer von einer Stunde eine deutliche Ladungsträgerinjektion im Bereich der Elektroden vorhanden, und es bilden sich Raumladungen in Form von Homocharges aus (rot schraffierter Bereich).

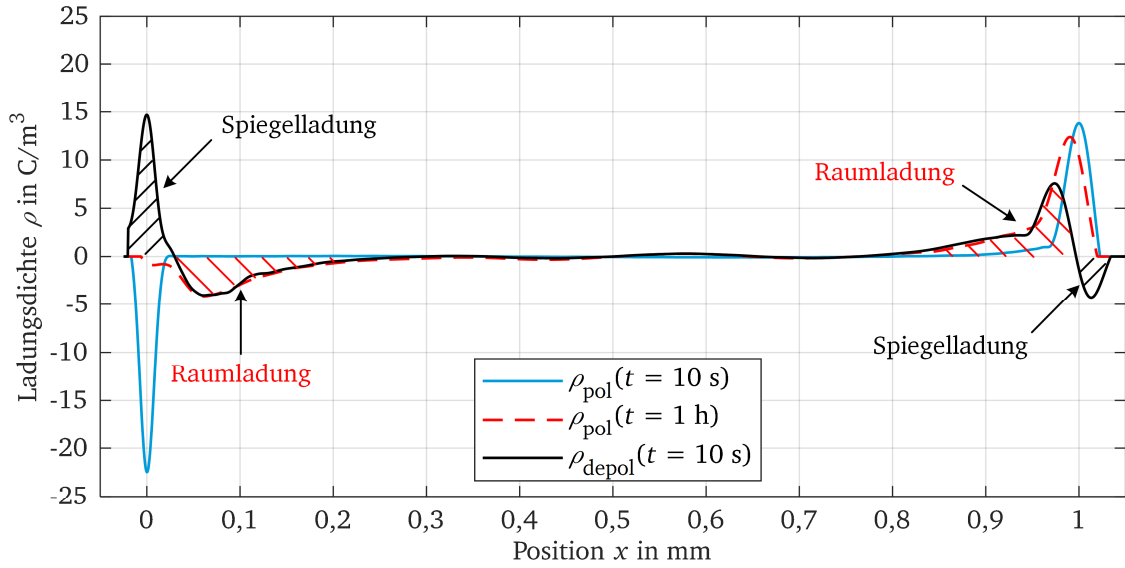


Abbildung 6.12: Exemplarische Ladungsdichteverteilungen während der Polarisation und Depolarisation eines ungefüllten LSR ($\Phi_F = 0\%$) zur Veranschaulichung der injizierten Raumladung und der an den Elektroden erzeugten Spiegelladung

Beim Vergleich der Ladungsprofile im Bereich der Elektroden zu den Zeitpunkten $t = 10\text{ s}$ und $t = 1\text{ h}$ fällt zudem auf, dass die Höhe der Peaks an den Elektrodenübergängen kleiner werden und im Bereich der Erdelektrode ($x = 0\text{ mm}$) sogar vollständig verschwinden. Dieses Phänomen liegt an dem Aufbau der bereits erwähnten Homocharges direkt vor den jeweiligen Elektroden. Aufgrund der gleichen Polarität der injizierten Raumladung werden die entsprechenden Ladungen an den Grenzflächen abgestoßen, und dadurch sinkt der Peak der Ladungsdichte direkt an den Elektrodenübergängen [Gal2005]. Zum Nachweis, dass es sich wirklich um injizierte Ladungen handelt, kann die Ladungsdichteverteilung während der Depolarisation ρ_{depol} herangezogen werden. Dabei wurde die in Abbildung 6.12 dargestellte Verteilung zehn Sekunden nach dem Kurzschließen und nach einstündiger Polarisation des Prüflings aufgenommen. Beim Vergleich von $\rho_{\text{pol}}(t = 1\text{ h})$ und $\rho_{\text{depol}}(t = 10\text{ s})$ wird deutlich, dass sich tatsächlich injizierte Ladungen vor den Elektroden befinden. Des Weiteren sind an den Elektrodengrenzflächen jeweils Ladungspeaks mit entgegengesetzter Polarität zu erkennen (schwarz schraffierter Bereich). Dabei handelt es sich um Spiegelladungen, hervorgerufen durch die Influenzwirkung der zuvor injizierten Homocharges. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass das ungefüllte LSR eine starke Ladungsträgerinjektion zeigt (roter Verlauf). Für DC-Anwendungen geeignete Materialien sollten eine sehr niedrige Ladungsträgerinjektion besitzen, wie es bei der blauen Kurve in Abbildung 6.12 der Fall ist.

Die in Abbildung 6.12 dargestellte positionsabhängige Ladungsdichte ist von Vorteil, um qualitative Aussagen zum Ladungsverhalten treffen zu können, jedoch sind keine vergleichenden Aussagen zur Menge der jeweils angesammelten Raumladungsdichte möglich. Aus diesem Grund ist es üblich, zusätzlich zu den qualitativen Verläufen die bezogenen Mittelwerte der Ladungsdichten $\rho_{\text{MW, pol}}$ und $\rho_{\text{MW, depol}}$ während der Polarisations- und Depolarisationsphase innerhalb des Prüflings anzugeben. Das allgemeine Vorgehen zur Bestimmung der mittleren Ladungsdichten der Polarisations- und Depolarisationsverläufe ist durch Gleichung 6.15 gegeben [Mon2000].

$$\rho_{\text{MW}}(t_i) = \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} |\rho(x, t_i)| dx \quad (6.15)$$

Dabei beschreibt $\rho_{MW}(t_i)$ die mittlere Ladungsdichte zu einem bestimmten Zeitpunkt t_i , x_1 und x_2 sind die Positionen der beiden Elektroden mit $x_1 = 0$ mm und $x_2 = 1$ mm, und $\rho(x, t_i)$ ist die Ladungsdichteverteilung zum Zeitpunkt t_i .

Einfluss der Polarität bzw. des Elektrodenmaterials

Wie bereits in Kapitel 6.1 beschrieben, besteht die Hochspannungselektrode ($x = 1$ mm) aus einem leitfähigen Fluorsilikon zur akustischen Anpassung, die Erdelektrode ($x = 0$ mm) dagegen aus Aluminium. Aufgrund der unterschiedlichen Materialien (Aluminium (Al) und Fluorsilikon (Fl)) ist ein Polaritätseinfluss der angelegten Gleichspannung auf die Ladungsträgerinjektion nicht zu vermeiden. Aus diesem Grund wurden die Ladungsdichten bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Füllstoffkonzentrationen sowohl bei positiver als auch bei negativer Polarisierung untersucht. In Abbildung 6.13 sind die Ergebnisse nach einer Polarisationsdauer von einer Stunde für eine Füllstoffkonzentration von 0,75 % und eine Temperatur von 60 °C für zwei verschiedene Spannungshöhen dargestellt.

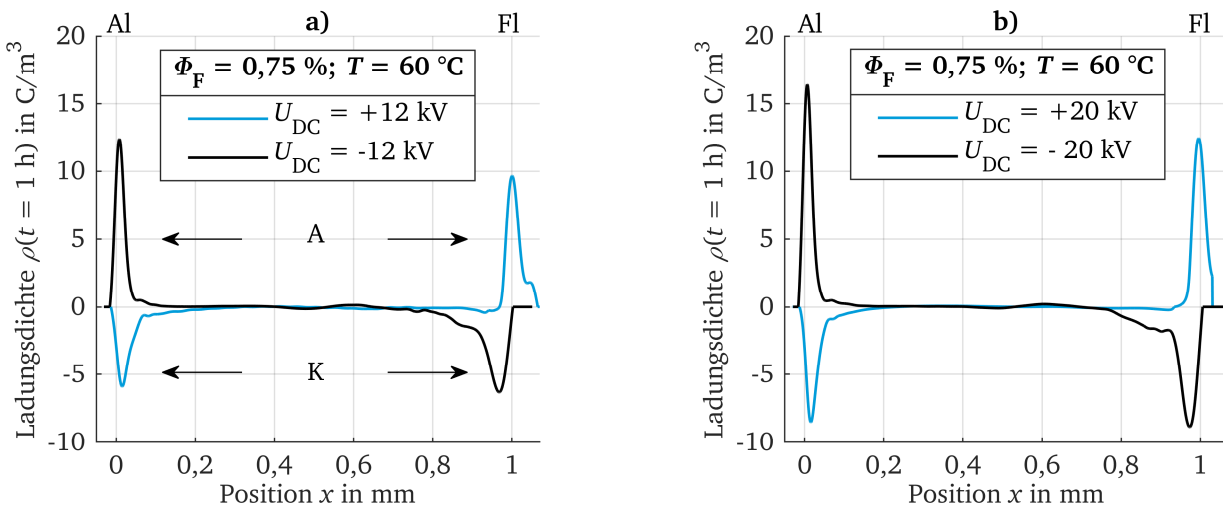


Abbildung 6.13: Ladungsdichten nach einer Polarisationsdauer von einer Stunde bei positiver und negativer Polarität zur Untersuchung des Einflusses der Elektrodenmaterialien für verschiedene Spannungen von a) ± 12 kV und b) ± 20 kV

Zur weiteren Beschreibung werden die positiven Peaks (Anode) mit A und die negativen Peaks (Kathode) mit K bezeichnet. Für A ist für beide Spannungsstufen erkennbar, dass sich die Peaks in ihrer Form ähneln, jedoch im Scheitelwert leicht unterscheiden. Dies liegt jedoch nicht primär am Elektrodenmaterial, sondern daran, dass der Peak an der Stelle $x = 1$ mm durch das Material gedämpft wurde und nur zum Teil korrigiert werden konnte (siehe Kapitel 6.3.2). Ein ausgeprägter Unterschied in der Menge der injizierten Ladungen aus der Anode ist jedoch nicht vorhanden. Dahingegen zeigt sich für K ein etwas ausgeprägter Unterschied in den Ladungsdichteverteilungen an den Kathoden. Es konnte generell beobachtet werden, dass im Bereich der Hochspannungselektrode ($x = 1$ mm) und bei negativer Polarität eine stärkere Ladungsträgerinjektion stattfindet. Dies lässt sich mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien begründen. Insbesondere ist eine Ladungsträgerinjektion aus dem leitfähigen Fluorsilikon in den LSR-Prüfling (aufgrund der ähnlicheren Fermi-Niveaus im Energiebändermodell) leichter als eine Ladungsträgerinjektion aus der Aluminiumelektrode. Aus diesen Gründen folgt, dass sich im Fall negativer Spannungspolarität mehr Elektronen vor der Hochspannungselektrode ansammeln.

Die Voruntersuchungen haben jedoch insgesamt gezeigt, dass die Ergebnisse der durchgeführten Parametervariationen der elektrischen Feldstärke, der Temperatur sowie der Füllstoffkonzentration keine dominante Abhängigkeit von der Spannungspolarität zeigen. Aus diesem Grund, und um den Rahmen der Arbeit nicht zu sprengen, werden nachfolgend lediglich die Ergebnisse mit positiver Spannungspolarität vorgestellt, d. h. die Kathode besteht aus Aluminium und die Anode aus leitfähigem Fluorsilikon.

Einfluss der elektrischen Feldstärke

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der elektrischen Feldstärke auf das Raumladungsverhalten in LSR untersucht. Dazu sind in Abbildung 6.14 exemplarisch die qualitativen Ladungsdichteverteilungen für ein ungefülltes LSR bei einer Temperatur von 40 °C dargestellt, wobei die Verteilungen jeweils nach zehn Sekunden und nach einer Stunde für eine Feldstärke von 8 kV/mm (a) und 20 kV/mm (b) zu sehen sind. Es ist zu erkennen, dass an beiden Elektroden eine Ladungsinjektion stattfindet, welche mit der elektrischen Feldstärke ansteigt. Dieser Effekt ist mit dem in Kapitel 2.4.3 beschriebenen *Schottky*-Effekt verbunden, wonach eine Senkung der Potentialbarriere mit steigender Feldstärke stattfindet. Der *Schottky*-Effekt konnte zuvor mittels TSC-Untersuchungen nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.3).

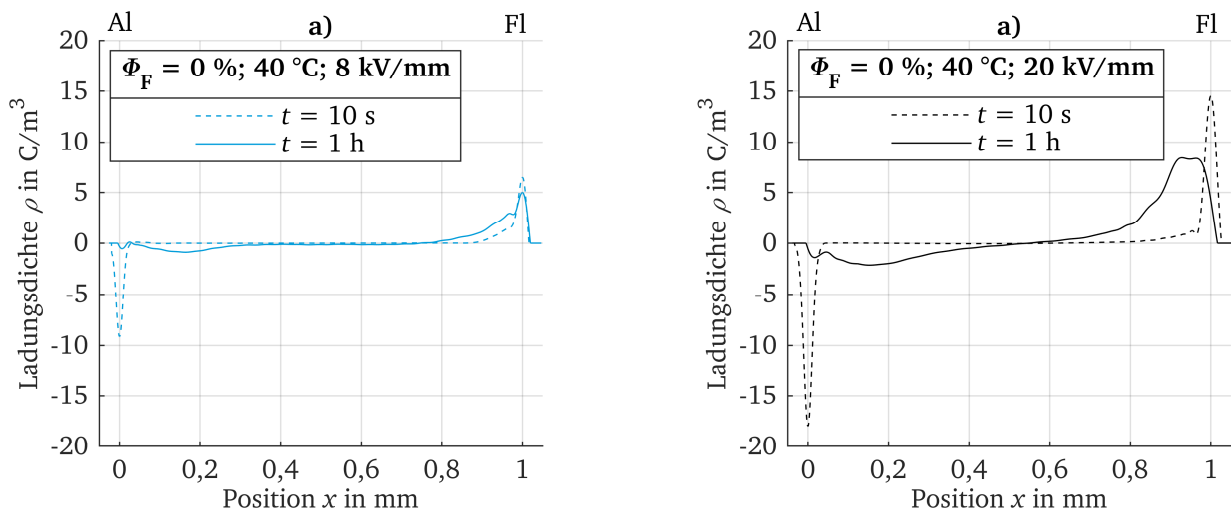


Abbildung 6.14: Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die Entwicklung der Ladungsdichteverteilungen im Fall eines ungefüllten LSR bei einer Temperatur von 40 °C nach einer Polarisationsdauer von zehn Sekunden und einer Stunde

Um den Einfluss der elektrischen Feldstärke zu verschiedenen Zeitpunkten auf die Ladungsdichteverteilung genauer zu untersuchen, wird die mittlere Ladungsdichte ρ_{MW} nach Gleichung 6.15 bestimmt. In Abbildung 6.15 sind die zeitabhängigen mittleren Ladungsdichten während der Polarisations- und Depolarisationsphase exemplarisch für ein ungefülltes LSR bei einer Temperatur von 40 °C für verschiedene Feldstärken dargestellt. Bei jeder Feldstärke wurde der Prüfling für genau eine Stunde polarisiert und anschließend für 30 Minuten depolarisiert³². Während der Polarisationsphase ist zunächst ein Ansteigen der mittleren Ladungsdichte $\rho_{MW, pol}$ erkennbar. Die Startwerte sind um die Elektrodenflächenladungsdichte verschoben (siehe Gleichung 6.15). Aufgrund der Ladungsträgerinjektion direkt nach dem Beginn der Polarisation steigt $\rho_{MW, pol}$ innerhalb der ersten Minuten stark an. Die dadurch ausgebildeten Homocharges verlangsamen eine weitere Injektion, was zu einem langsameren Anstieg von $\rho_{MW, pol}$ führt.

³² War der Prüfling danach nicht vollständig depolarisiert, wurde für die nächste Untersuchung stets ein neuer Prüfling verwendet.

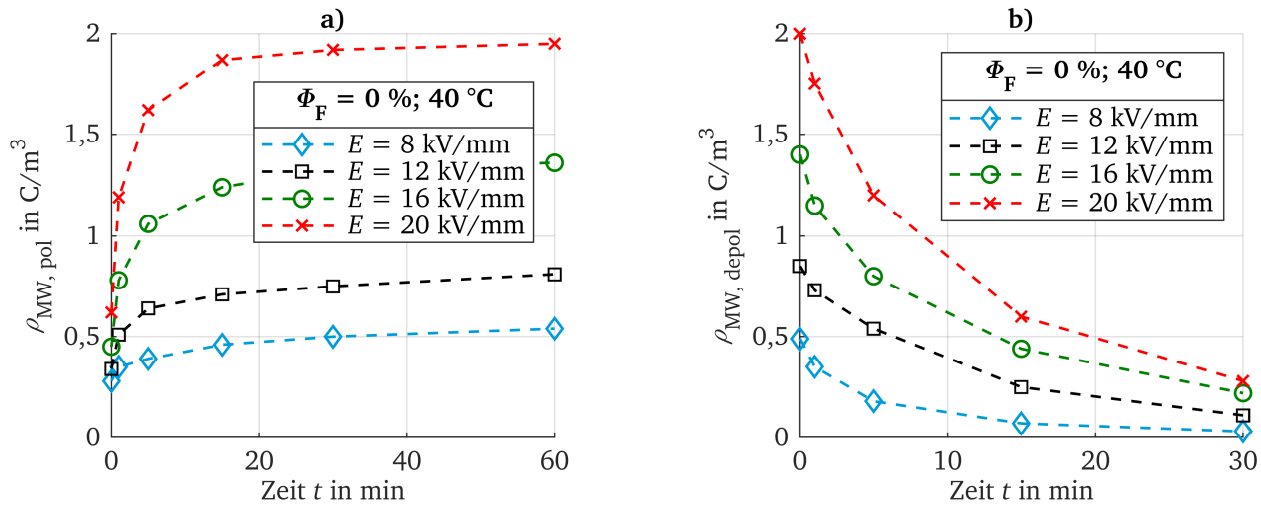


Abbildung 6.15: Einfluss der elektrischen Feldstärke auf die mittlere Ladungsdichte während der Polarisations- (a) und Depolarisationsphase (b) für ein ungefülltes LSR

Darüber hinaus liegt ein genereller Anstieg der mittleren Ladungsdichte mit steigender Feldstärke vor, was mit dem zuvor erwähnten *Schottky*-Mechanismus zusammenhängt. In Abbildung 6.15 b) sind die entsprechenden Verläufe der Ladungsdichten während der Depolarisationsphase dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt die mittlere Ladungsdichte annähernd exponentiell ab, eine genauere Untersuchung dazu erfolgt später. Mit der in Abbildung 6.15 a) gewählten Darstellung ist es möglich, den zeitlichen Verlauf der Ladungsdichte zu untersuchen, jedoch ist eine Gegenüberstellung von bspw. verschiedenen Füllstoffkonzentrationen nicht möglich bzw. unübersichtlich. Ein besserer Vergleich wird möglich, wenn die Werte der mittleren Ladungsdichte nach einer Stunde $\rho_{MW, \text{pol}}(t = 1 \text{ h})$ in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke dargestellt werden (siehe Abbildung 6.16 a)). In dieser Darstellung wird deutlich, dass die mittlere Ladungsdichte mit der Feldstärke zunimmt und mit zunehmender Füllstoffkonzentration abnimmt. Eine separate Übersicht zum Einfluss der Füllstoffkonzentration erfolgt dabei zu einem späteren Zeitpunkt in dem dafür vorgesehenen Abschnitt. Aus den in Abbildung 6.16 a) dargestellten Verläufen ist zu erkennen, dass der Anstieg von $\rho_{MW, \text{pol}}(t = 1 \text{ h})$ im Fall des ungefüllten LSR stärker ausgeprägt ist im Vergleich zum gefüllten LSR.

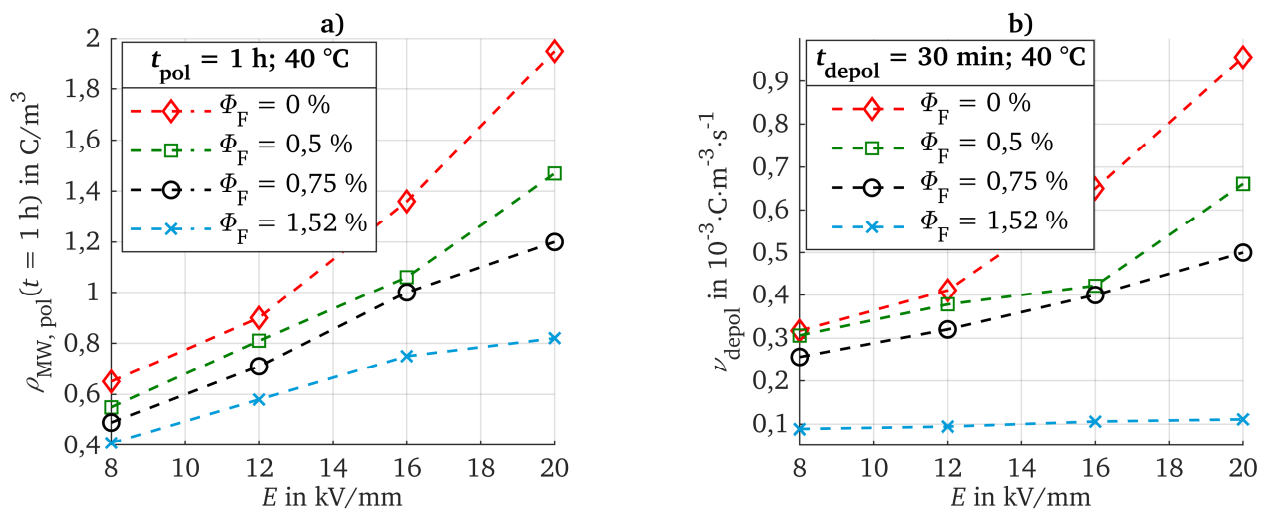


Abbildung 6.16: Einfluss der elektrischen Feldstärke auf: a) die mittlere Ladungsdichte nach einer Polarisationsdauer von einer Stunde für verschiedene CB-Konzentrationen; b) die mittlere Abklingrate des Ladungsabbaus bei 40°C

Um diesen Einfluss quantitativ beschreiben zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Parameter der *mittleren feldabhängigen Änderungsrate* ν_E definiert. Dieser Parameter beschreibt die feldbedingte mittlere Steigung der mittleren Ladungsdichte und wird gemäß Gleichung 6.16 bestimmt.

$$\nu_E = \frac{\Delta \rho_{MW, pol}}{\Delta E} = \frac{\rho_{MW, pol}(E_2, t = 1 \text{ h}) - \rho_{MW, pol}(E_1, t = 1 \text{ h})}{E_2 - E_1} \quad (6.16)$$

In Gleichung 6.16 beschreiben $\rho_{MW, pol}(E_1, t = 1 \text{ h})$ und $\rho_{MW, pol}(E_2, t = 1 \text{ h})$ jeweils die mittleren Ladungsdichten nach einer Polarisierung von einer Stunde bei den Polarisationsfeldstärken E_1 und E_2 , wobei E_1 die niedrigste und E_2 die höchste angelegte Feldstärke ist. Im Rahmen dieser Arbeit gilt dabei stets $E_1 = 8 \text{ kV/mm}$ und $E_2 = 20 \text{ kV/mm}$. Mit den entsprechenden mittleren Ladungsdichten aus Abbildung 6.16 a) kann nun die feldabhängige Änderungsrate ν_E für verschiedene CB-Konzentrationen bestimmt werden. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass diese mit steigender Füllstoffkonzentration abnimmt (siehe Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Mittlere feldabhängige Änderungsrate ν_E für verschiedene Füllstoffkonzentrationen ϕ_F bei 40 °C

ϕ_F in %	0	0,5	0,75	1,52
ν_E in $10^{-2} \cdot \text{Cm}^{-3}/\text{kVmm}^{-1}$	10,8	7,7	5,9	3,4

Zusätzlich zur Menge der angesammelten Ladung während der Polarisierung ist der Ladungsabbau während der Depolarisation ein wichtiges Bewertungskriterium. Dabei spielt vor allem die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Materials bzw. die damit verbundene Ladungsträgermobilität eine wesentliche Rolle. Aus den in Abbildung 6.15 b) dargestellten Depolarisationsverläufen ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeit des Ladungsabbaus mit steigender CB-Konzentration sinkt. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, kann die *mittlere Abklingrate* ν_{depol} nach Gleichung 6.17 bestimmt werden.

$$\nu_{depol} = \frac{\Delta \rho_{MW, depol}}{\Delta t} = \frac{\rho_{MW, depol}(t_{start}) - \rho_{MW, depol}(t_{end})}{t_{end} - t_{start}} \quad (6.17)$$

Dabei beschreiben $\rho_{MW, depol}(t_{start})$ und $\rho_{MW, depol}(t_{end})$ jeweils die mittleren Ladungsdichten zu den Zeitpunkten $t_{start} = 10 \text{ s}$ und $t_{end} = 30 \text{ min}$ (jeweils Start und Ende der Depolarisationsphase). Die daraus ermittelten Ergebnisse für die mittlere Abklingrate ν_{depol} sind in Abbildung 6.16 b) in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke für verschiedene Füllstoffkonzentrationen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Ladungsabbau durch die Zugabe des Nanofüllstoffs sinkt. Dieses Verhalten ist auf die tiefen Haftstellen aufgrund des Nanofüllstoffs und die daraus resultierende sinkende Ladungsträgermobilität zurückzuführen (siehe dazu TSC-Untersuchungen und Ergebnisse in Kapitel 5.3).

Der beobachtete Einfluss der elektrischen Feldstärke auf den Auf- und Abbau der Ladungsdichte ist in ähnlicher Art und Weise in [Bod2006a] für XLPE, in [Che2018] für Öl-Papier sowie in [Tha2020] für ein mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) gefülltes Silikonelastomer beobachtet worden. Jedoch nahm im Falle des mit Al_2O_3 gefüllten Silikonelastomers die mittlere Ladungsdichte mit steigendem Füllstoffanteil zu und nicht ab. Dies wird in [Tha2020] mit der stark zunehmenden relativen Permittivität des gefüllten Silikonelastomers begründet. Dadurch wird deutlich, dass der Füllstoff zu keinen hohen Grenzflächenpolarisationen führen sollte, da sich sonst die Ladungsdichte im Kompositwerkstoff erhöht. In [Wan2018]

wurden ebenfalls Homocharges im Falle eines Silikonelastomers beobachtet. Jedoch zeigten dort die positiven Homocharges vor der Anode eine höhere Mobilität als die negativen Homocharges vor der Kathode. Dieser Unterschied lässt sich primär durch den Werkstoffeinfluss der Elektroden begründen, da in [Wan2018] ein rußgefülltes Silikon und kein Fluorsilikon verwendet wurde.

Einfluss der Temperatur

In diesem Abschnitt wird der Temperatureinfluss auf das Raumladungsverhalten von ungefülltem und gefülltem LSR untersucht. Zur Veranschaulichung des qualitativen Verlaufs der Ladungsdichte bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 6.17 die Ergebnisse nach einer Polarisationsdauer von einer Stunde exemplarisch für das ungefüllte und für ein gefülltes LSR dargestellt.

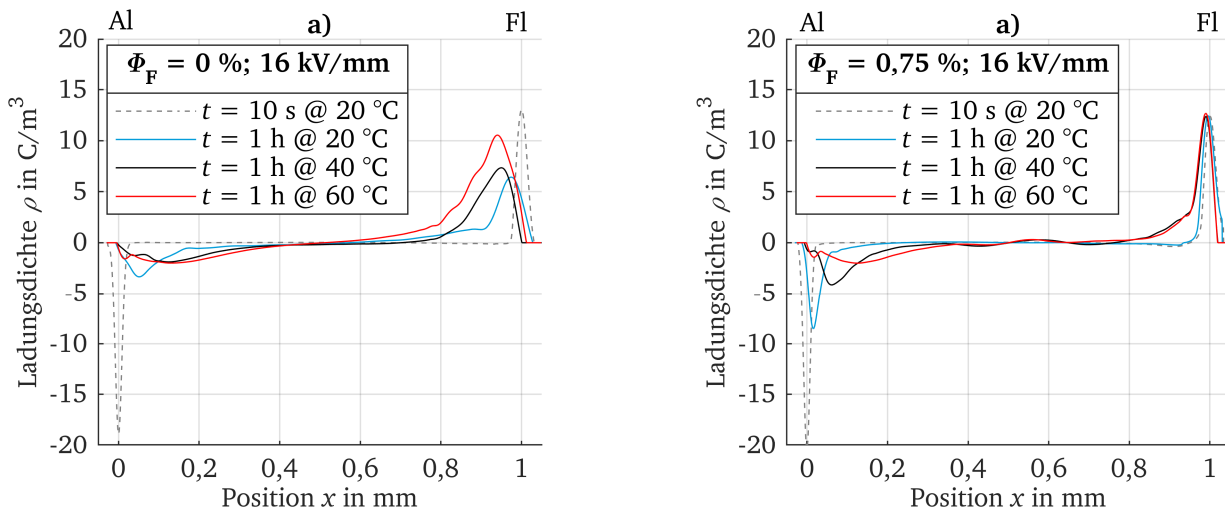


Abbildung 6.17: Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Ladungsdichte nach einer Polarisationsdauer von einer Stunde bei 16 kV/mm: a) für das ungefüllte LSR; b) für ein LSR mit einer CB-Konzentration von 0,75 %

Dabei sind jeweils die Verläufe direkt zu Beginn der Polarisation zum Zeitpunkt $t = 10$ s bei 20 °C zusätzlich als Referenz hinzugefügt (gestrichelte Verläufe). Für beide Füllstoffkonzentrationen (0 % und 0,75 %) ist klar zu erkennen, dass sich vor den Elektroden Homocharges ausbilden. Darüber hinaus steigt die Eindringtiefe der injizierten Ladungen mit der Temperatur an. Dieses Verhalten lässt sich mit dem *Poole-Frenkel*-Mechanismus erklären, welcher eine temperaturunterstützte Ladungsträgerbewegung innerhalb des Materials durch eine Haftstellenleitung beschreibt (siehe Kapitel 2.4.3). Um das zeitliche Verhalten der Ladungsdichte während der Polarisations- und Depolarisationsphase genauer zu untersuchen, sind in Abbildung 6.18 a) die mittleren Ladungsdichten $\rho_{MW, pol}$ im Falle des ungefüllten LSR bei einer Feldstärke von 20 kV/mm für verschiedene Temperaturen von 20 °C bis 80 °C dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mittlere Ladungsdichte mit der Temperatur ansteigt, wobei der Ladungsaufbau bei höheren Temperaturen schneller stattfindet. Bei einem Vergleich der Verläufe bei 20 °C und 80 °C fällt zudem auf, dass sich die Ladungsdichte bei 80 °C bereits einem stationären Endwert nähert, während dies bei 20 °C noch nicht der Fall ist. Ein qualitativ gleiches Verhalten liegt ebenfalls für die mittleren Ladungsdichten während der Depolarisationsphase $\rho_{MW, depol}$ vor. Der Ladungsabbau findet bei höheren Temperaturen schneller statt. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, lassen sich diese Beobachtungen durch die Darstellungen in Abbildung 6.19 verdeutlichen.

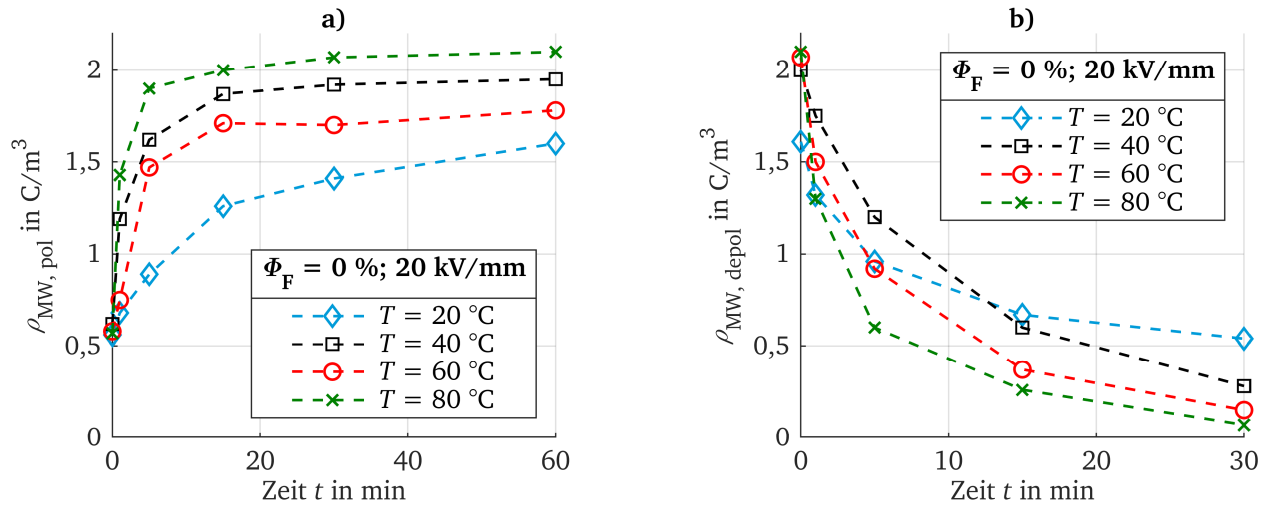


Abbildung 6.18: Einfluss der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der mittleren Ladungsdichte für das ungefüllte LSR während der Polarisations- (a) und Depolarisationsphase (b)

Dort ist die mittlere Ladungsdichte nach einer Polarisationsdauer von 20 Stunden $\rho_{MW, pol}(t = 20\text{ h})$ in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Füllstoffkonzentrationen dargestellt. Für alle Füllstoffkonzentration steigt die Ladungsdichte mit der Temperatur an und sinkt mit steigender Füllstoffkonzentration. Die mittlere Abklingrate ν_{depol} für eine Depolarisationsdauer von 30 Minuten wurde gemäß Gleichung 6.17 bestimmt und ist in Abbildung 6.19 b) zu sehen. Wie zu erwarten, steigt die Geschwindigkeit des Ladungsabbaus mit der Temperatur an. Aufgrund der tieferen Haftstellen sinkt ν_{depol} mit steigender Füllstoffkonzentration.

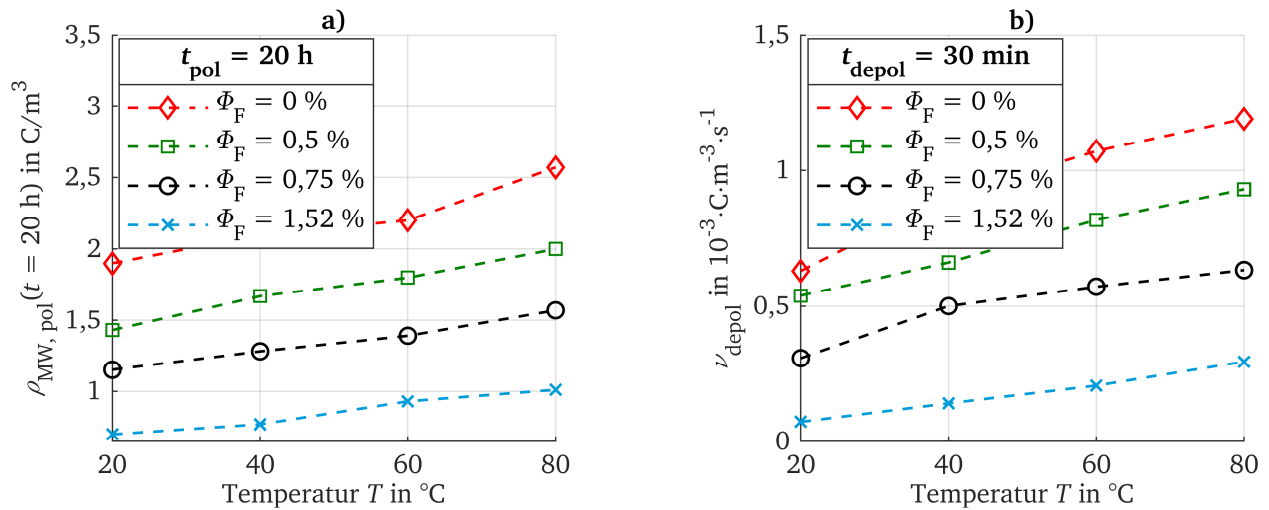


Abbildung 6.19: Einfluss der Temperatur auf: a) die mittlere Ladungsdichte nach einer Polarisationsdauer von 20 h für verschiedene CB-Konzentrationen bei einer Feldstärke von 20 kV/mm ; b) die mittlere Abklingrate des Ladungsabbaus nach einer Polarisationsdauer von 20 h für verschiedene CB-Konzentrationen bei einer Feldstärke von 20 kV/mm

Äquivalent zur mittleren feldabhängigen Änderungsrate ν_E lässt sich aus den Verläufen in Abbildung 6.19 a) eine mittlere temperaturabhängige Änderungsrate ν_T bestimmen. Zur Bestimmung von ν_T sind dazu in Gleichung 6.16 lediglich die Werte für E_1 und E_2 durch die Temperaturen $T_1 = 20^\circ\text{C}$ und $T_2 = 80^\circ\text{C}$ zu ersetzen. Die Ergebnisse für verschiedene Füllstoffkonzentrationen bei einer Feldstärke von 20 kV/mm sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.3: Mittlere temperaturabhängige Änderungsrate ν_T für verschiedene Füllstoffkonzentrationen Φ_F bei 20 kV/mm

Φ_F in %	0	0,5	0,75	1,52
ν_T in $10^{-3} \cdot \text{Cm}^{-3}/\text{K}$	11,2	9,5	7	5,2

Anhand der Ergebnisse für die temperaturabhängige Änderungsrate ν_T in Tabelle 6.3 lässt sich feststellen, dass die Abhängigkeit des Ladungsaufbaus von der Temperatur mit steigender Füllstoffkonzentration sinkt. Zusätzlich zur insgesamt geringeren Ladungsmenge bei höheren Füllstoffkonzentrationen ist dies eine wünschenswerte Eigenschaft für einen DC-Isolierstoff (siehe Feldverteilung in Kapitel 2.3).

Der beobachtete Einfluss der Temperatur auf die mittlere Ladungsdichte $\rho_{\text{MW, pol}}$ und die mittlere Abklingrate ν_{depol} wurden ebenfalls in dieser Form in [Che2008] für Öl-Papier, in [Lan2012] für XLPE und in [Wan2018] für ein Silikonelastomer beobachtet. Damit lässt sich der hier dargestellte Temperatureinfluss auf das Verhalten der Ladungsdichte bestätigen.

Einfluss der Füllstoffkonzentration

In diesem Abschnitt liegt der Fokus auf dem Einfluss der Füllstoffkonzentration des Carbon Blacks auf das Raumladungsverhalten von LSR. Um den qualitativen Einfluss der Füllstoffkonzentration auf den Verlauf der Ladungsdichte zu untersuchen, ist in Abbildung 6.20 die Ladungsdichte nach einer Polarisationsdauer von 20 Stunden bei 20 kV/mm für zwei verschiedene Temperaturen dargestellt.

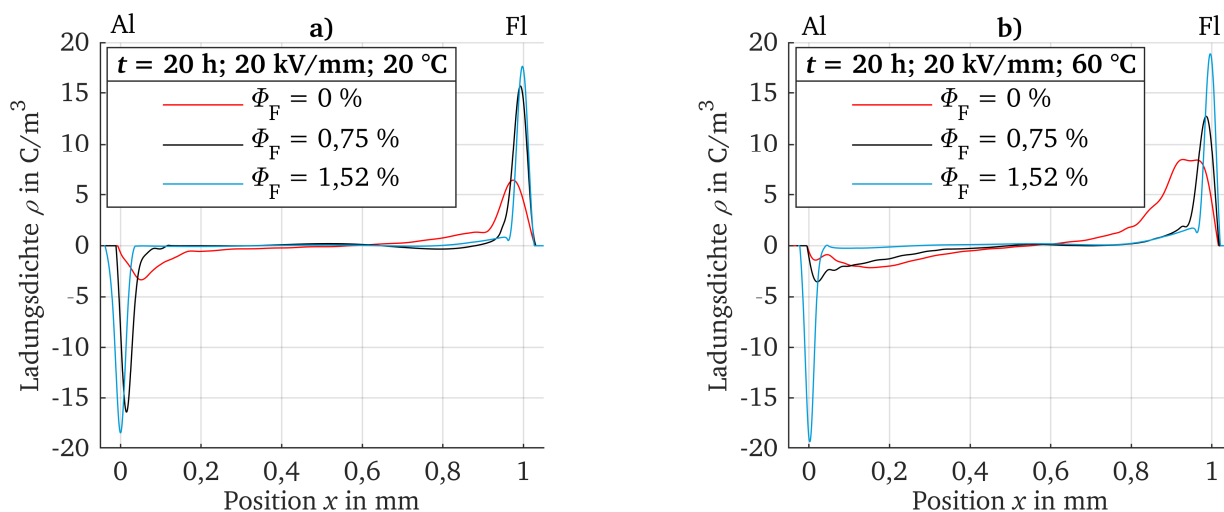


Abbildung 6.20: Einfluss der Füllstoffkonzentration auf den Verlauf der Ladungsdichte nach einer Polarisationsdauer von 20 Stunden bei 20 kV/mm: a) bei 20 °C; b) bei 60 °C

In Abbildung 6.20 a) ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 20 °C bereits für eine CB-Konzentration von 0,75 % eine signifikante Reduktion der injizierten Ladung vorliegt, während sich im ungefüllten AC-LSR eine große Menge an Homocharges ausbildet. Bei einer Füllstoffkonzentration von 1,52 % ist dabei selbst nach 20 Stunden kaum ein Unterschied in der Ladungsdichteverteilung im Vergleich zum Polarisationsbeginn zu beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur auf 60 °C ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Im ungefüllten AC-LSR steigt die Ladungsdichte weiter an und reicht weiter in den Prüfling hinein. Bei einer CB-Konzentration von 0,75 % liegt erneut eine Reduktion der Ladungsdichte vor, jedoch ist diese im Vergleich zur Ladungsdichte bei 20 °C ebenfalls erhöht. Das beste Ergebnis ist erneut

bei einer CB-Konzentration von 1,52 % zu beobachten. Selbst bei erhöhter Temperatur liegt kaum eine Veränderung in der Ladungsdichteverteilung vor. Zur Untersuchung des zeitlichen Verhaltens sind in Abbildung 6.21 die mittleren Ladungsdichten $\rho_{MW, pol}$ und $\rho_{MW, depol}$ für verschiedene CB-Konzentrationen bei einer Temperatur von 80 °C und einer Feldstärke von 20 kV/mm dargestellt.

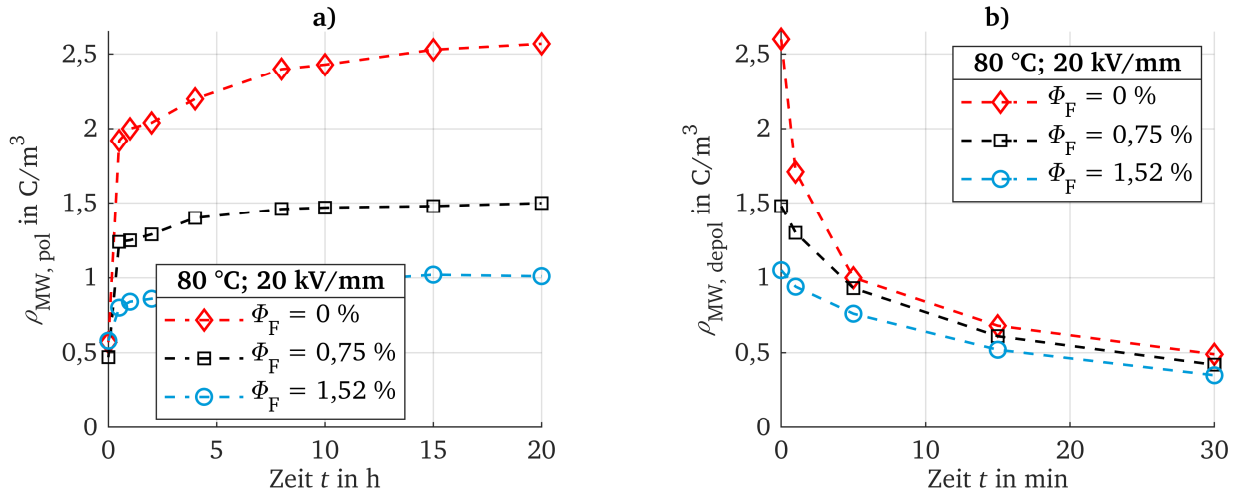


Abbildung 6.21: Einfluss der CB-Konzentration auf den zeitlichen Verlauf der mittleren Ladungsdichte bei 80 °C und 20 kV/mm während der Polarisations- (a) und Depolarisationsphase (b)

In Abbildung 6.21 a) ist der typische Verlauf für den Aufbau der mittleren Ladungsdichte $\rho_{MW, pol}$ über eine Polarisationsdauer von 20 Stunden zu sehen. Mit steigender CB-Konzentration sinkt $\rho_{MW, pol}$, wobei im Fall des ungefüllten AC-LSR noch kein stationärer Endwert erreicht wird. Für die CB-Konzentrationen von 0,75 % und 1,52 % ist deutlich zu erkennen, dass die mittlere Ladungsdichte nach etwa fünf Stunden nicht weiter anzusteigen scheint. Der Depolarisationsverlauf in Abbildung 6.21 b) zeigt, wie in den vorherigen Abschnitten, einen schnelleren Ladungsabbau bei sinkender CB-Konzentration.

Für eine bessere Übersicht zum Einfluss der CB-Konzentration sind in Abbildung 6.22 erneut die mittleren Ladungsdichten nach einer Polarisationsdauer von 20 Stunden $\rho_{MW, pol}(t = 20 \text{ h})$ und die mittlere Abklingrate v_{depol} bei 20 kV/mm und für verschiedene Temperaturen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ladungsdichte $\rho_{MW, pol}(t = 20 \text{ h})$ für alle Temperaturen mit steigender CB-Konzentration sinkt, und wie zu erwarten sinkt aufgrund der tieferen Haftstellen ebenfalls die mittlere Abklingrate.

Der hier beobachtete Einfluss der Füllstoffkonzentration auf den Ladungsabbau bzw. auf die mittlere Abklingrate v_{depol} ist in ähnlicher Form in [Li2018b] beschrieben. Dabei wurde ein *Low-Density-Polyethylene* (LDPE) mit Graphen als Füllstoff bei Temperaturen bis zu 80 °C untersucht. Bis zu einer gewissen Graphen-Konzentration wurde festgestellt, dass sich im LDPE weniger Ladungen mit steigender Graphen-Konzentration während der Polarisationsphase aufbauen. Während der Depolarisationsphase fand der Ladungsabbau im gefüllten LDPE langsamer statt als im ungefüllten LDPE. Dies wird in [Li2018b] ebenfalls mit der Präsenz von tieferen Haftstellen aufgrund des Füllstoffs begründet. Ein anderes Verhalten wurde in [Zil2003] für Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und Polypropylen (PP) beobachtet. In beiden Materialien wurde ein nanoskaliger Silikat-Füllstoff eingesetzt, wodurch sich die Ladungen nach der Polarisation im Vergleich zu den ungefüllten Materialien schneller abbauten. Dies wird in [Zil2003] damit begründet, dass die dort eingesetzten Nanofüllstoffe eher flache Haftstellen im Basispolymer erzeugen und sich somit die Ladungsträgermobilität insgesamt erhöht. Dieser Effekt wurde ebenfalls mit der gleichen Begründung für einen Epoxidharzformstoff mit Titandioxid-Nanofüllpartikeln beschrieben [Nel2002].

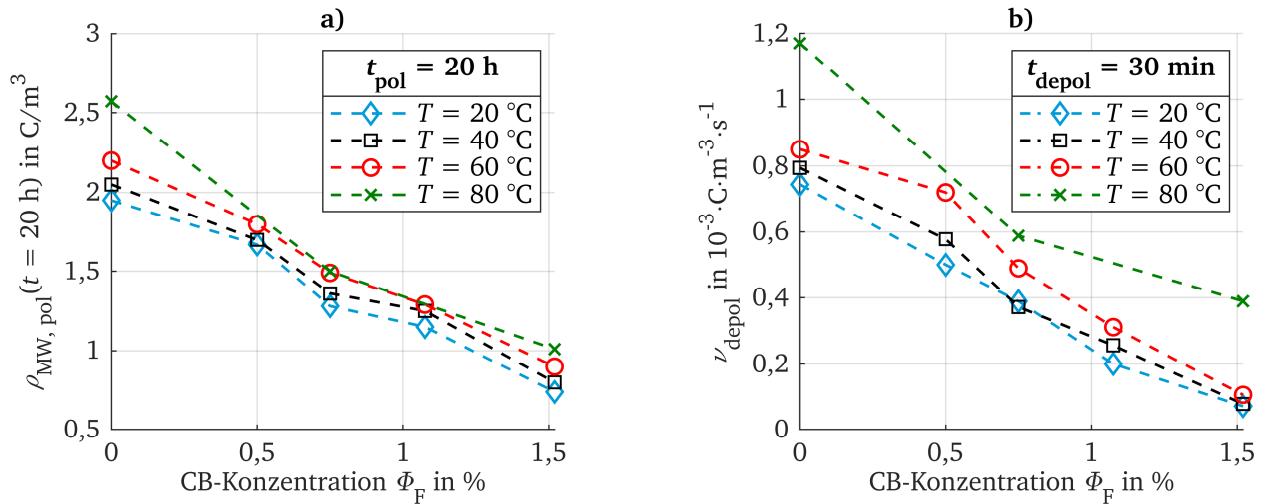


Abbildung 6.22: Einfluss der CB-Konzentration auf: a) die mittlere Ladungsdichte nach einer Polarisationsdauer von 20 h und b) die mittlere Abklingrate des Ladungsabbaus bei einer Feldstärke von 20 kV/mm für verschiedene Temperaturen

Wie bereits in Kapitel 6.4 beschrieben, kann aus der Ladungsdichteverteilung die Verteilung der elektrischen Feldstärke E sowie die Verteilung des elektrischen Potentials φ innerhalb des Prüflings ermittelt werden (siehe dazu Gleichung A.13 und A.14). In Abbildung 6.23 sind die berechneten Verteilungen für E und φ nach einer Polarisationsdauer von einer Stunde bei 60 °C für verschiedene CB-Konzentrationen dargestellt. In Abbildung 6.23 a) beschreibt E_0 die aus der angelegten Gleichspannung berechnete Feldstärke innerhalb des Prüflings, während E_{max} die maximale, aus der Ladungsdichte berechnete Feldstärke während der Polarisation ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Feldüberhöhung im ungefüllten AC-LSR deutlich ausgeprägt ist und mit steigender CB-Konzentration sinkt. Beim Betrachten der Potentialverteilung innerhalb des Prüflings wird deutlich, dass im ungefüllten AC-LSR eine eher nichtlineare Verteilung des Potentials vorliegt. Für eine CB-Konzentration von 1,52 % ist wie erwartet eine lineare Potentialverteilung vorhanden, da aufgrund der geringen Menge an injizierten Ladungen keine ausgeprägte Feldverzerrung stattfindet. Um den Effekt der Feldüberhöhung quantitativ bewerten zu können, soll nachfolgend der sog. *Field Enhancement Factor FEF* nach Gleichung 6.18 bestimmt werden.

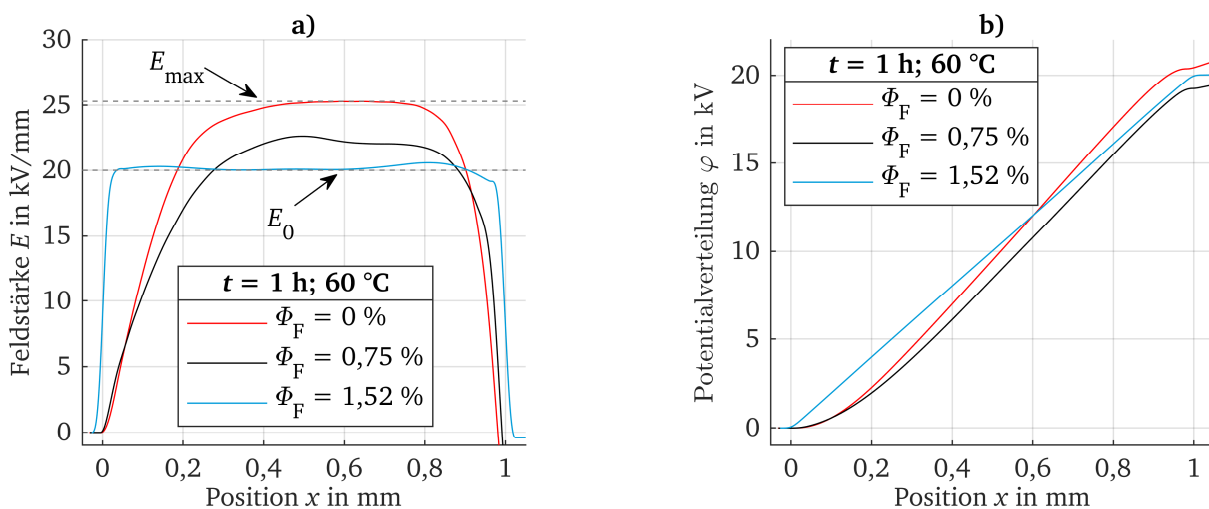


Abbildung 6.23: Einfluss der CB-Konzentration auf: a) die elektrische Feldverteilung und b) die elektrische Potentialverteilung nach einer Polarisationsdauer von 20 Stunden bei 60 °C und 20 kV/mm

$$FEF = \left| \frac{E_{\max}(t_i) - E_0}{E_0} \right| \cdot 100 \% \quad (6.18)$$

Dabei ist $E_{\max}(t_i)$ die maximal auftretende Feldstärke während der Polarisierung und E_0 die Feldstärke die aus der angelegten Spannung und der Prüflingsdicke berechnet wird. In Abbildung 6.24 a) ist die nach Gleichung 6.18 berechnete Feldüberhöhung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke bei einer Temperatur von 60 °C und in Abbildung 6.24 b) in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 kV/mm dargestellt.

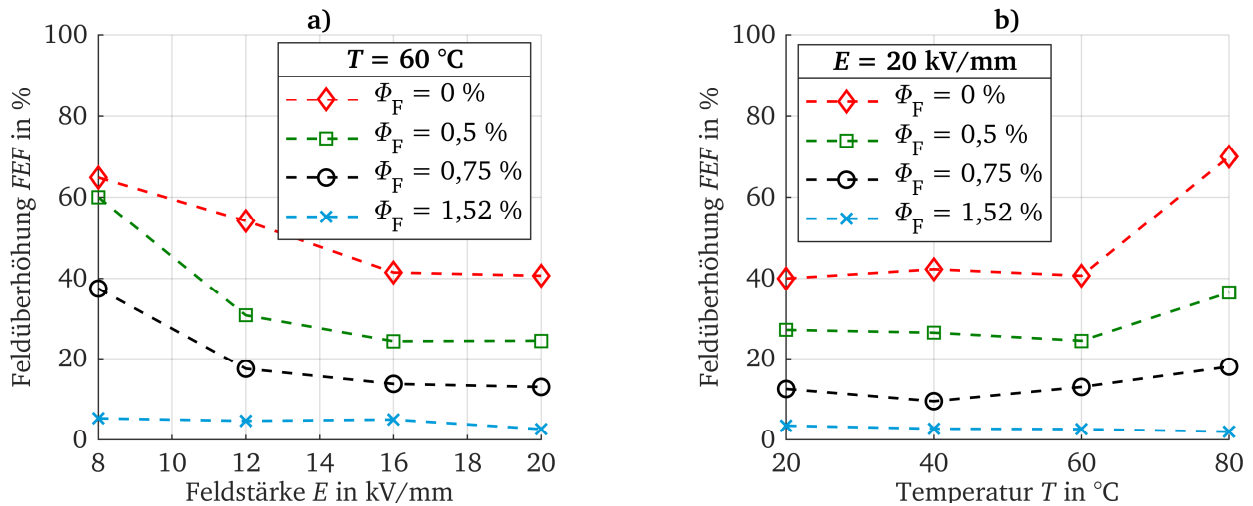


Abbildung 6.24: Einfluss der CB-Konzentration auf den Feldüberhöhungsfaktor FEF nach einer Polarisationsdauer von 20 Stunden in Abhängigkeit der a) elektrischen Feldstärke und b) der Temperatur

Generell ist zu sehen, dass der FEF mit steigender CB-Konzentration sinkt, was sich mit den bereits erwähnten tieferen Haftstellen erklären lässt. Darüber hinaus fällt auf, dass der FEF mit steigender Feldstärke abnimmt, wobei der Einfluss der Feldstärke zu niedrigeren CB-Konzentration hin zu steigen scheint. Bei steigender Temperatur hingegen ist zu beobachten, dass die Feldüberhöhung zunimmt, wobei der Temperatureinfluss mit steigender CB-Konzentration abnimmt und im Fall von 1,52 % sogar nahezu temperaturunabhängig ist. Diese beiden Verhaltensmuster für die Feldüberhöhung in Abhängigkeit der Feldstärke und der Temperatur lassen sich mit der Existenz von tiefen Haftstellen aufgrund des CB-Nanofüllstoffs erklären. Eine genauere Modellvorstellung zur Beschreibung dieser Phänomene und eine Gegenüberstellung mit Ergebnissen aus anderen Literaturquellen erfolgt im Fazit in Kapitel 6.6.

Spannungspolaritätswechsel

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, ist einer der kritischsten Betriebszustände eines Kabelsystems der Spannungspolaritätswechsel. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Raumladungsverhalten während eines Polaritätswechsels in beide Richtungen untersucht. Dabei wurden die Prüflinge jeweils für 20 Stunden polarisiert, und anschließend wurde innerhalb einer Minute die Spannungspolarität umgepolt, was innerhalb der in [Cig2012] empfohlenen maximalen Dauer von zwei Minuten liegt. Es sei angemerkt, dass aus Zeitgründen keine ausführliche Parametervariation bzgl. des Polaritätswechsels durchgeführt werden konnte. Der Fokus wurde daher auf die Untersuchung bei Raumtemperatur und eine Polarisationsdauer von 20 Stunden gelegt. Aufgrund der zuvor beschriebenen Ergebnisse wurde zusätzlich zum ungefüllten AC-LSR nur eine weitere CB-Konzentration von 1,52 % untersucht.

In Abbildung 6.25 ist jeweils die Ladungsdichteverteilung direkt nach dem Umpolvorgang für die zuvor genannten Parameter dargestellt. Für den Polaritätswechsel von -20 kV auf +20 kV sind vor allem für das ungefüllte AC-LSR deutlich die zuvor injizierten Raumladungen sichtbar (siehe Pfeile). Diese Ladungen, zuvor Homocharges, wirken nun nach dem Polaritätswechsel als Heterocharges und führen zu einer Feldüberhöhung direkt vor den Elektroden. Im Vergleich dazu ist für eine CB-Konzentration von 1,52 % nur eine sehr geringe Ladungsansammlung zu erkennen, welche wiederum zu einer viel niedrigeren Feldüberhöhung führt. Ein ähnliches Bild zeigt sich in Abbildung 6.25 b) für den Polaritätswechsel von +20 kV auf -20 kV. Im ungefüllten AC-LSR bildet sich erneut eine große Menge an Heterocharges vor den Elektroden aus, während diese im gefüllten LSR deutlich geringer ausgeprägt ist.

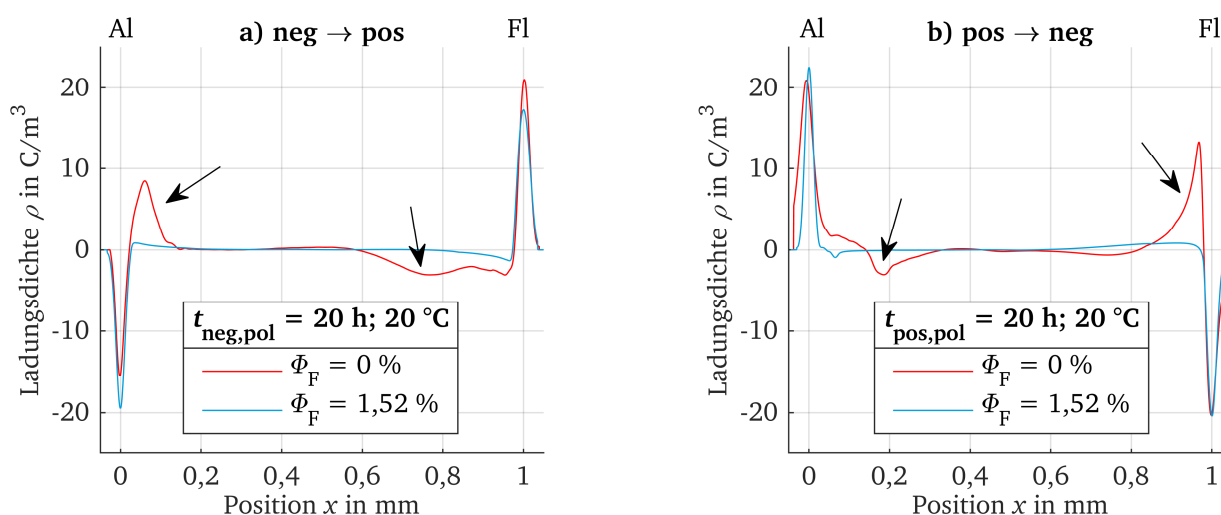


Abbildung 6.25: Ladungsdichteverteilung nach Polaritätswechsel mit vorheriger Polarisationsdauer von 20 h bei 20kV/mm

Allein aus diesen qualitativen Ergebnisse lässt sich bereits schließen, dass durch die Zugabe des CB-Nanofüllstoffs der kritische Zustand des Spannungspolaritätswechsels in LSR deutlich verbessert wird. Um eine quantitative Aussage treffen zu können, sind in Tabelle 6.4 die nach Gleichung 6.18 bestimmten Feldüberhöhungsfaktoren FEF nach dem Polaritätswechsel bestimmt worden. Der Wert für den Feldüberhöhungsfaktor FEF liegt im ungefüllten AC-LSR für beide Richtungen des Polaritätswechsels bei etwa 40 % und für eine CB-Konzentration von 1,52 % bei knapp unter 10 %, was eine deutliche Verbesserung darstellt.

Tabelle 6.4: Feldüberhöhung im Fall eines Spannungspolaritätswechsel

FEF in %	Negativ → Positiv	Positiv → Negativ
$\Phi_F = 0 \%$	40,5	37
$\Phi_F = 1,52 \%$	9,5	7,5

6.6 Fazit und Diskussion der PEA-Untersuchung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in Kapitel 6.5 durchgeführten Parametervariationen an LSR mit nanoskaligem CB-Füllstoff zusammengefasst und diskutiert. Der Fokus liegt dabei auf dem Einfluss der elektrischen Feldstärke, der Temperatur sowie der CB-Konzentration auf das Raumladungsverhalten. Zunächst kann festgestellt werden, dass sich bei allen Parametervariationen Homocharges vor

den Elektroden ausbilden. Damit kann an dieser Stelle die Modellvorstellung, ausgehend von den Erkenntnissen aus den TSC-Untersuchungen, bestätigt werden (siehe Kapitel 5.4). Eine detailliertere Gegenüberstellung der verschiedenen Charakterisierungsmethoden erfolgt in Kapitel 7.

Mit steigender Feldstärke konnte beobachtet werden, dass die Ladungsträgerinjektion an der Anode sowie der Kathode zunimmt, wobei generell mehr Ladungen an der Kathode injiziert werden. Es wird vermutet, dass dies maßgeblich an den verschiedenen Elektrodenmaterialien (Aluminium (Al) und Fluorsilikon (Fl)) und deren Austrittsarbeit liegt. Mit den qualitativen Ergebnissen der Raumladungsverteilung lässt sich eine dominante Ladungsträgerinjektion nach dem *Schottky*-Mechanismus erkennen, da die Menge der injizierten Ladungen mit steigender Feldstärke zunimmt. Des Weiteren ist mit steigender Temperatur ebenfalls eine verstärkte Ladungsträgerinjektion sowie eine erhöhte Ladungsträgerbewegung vorhanden, was sich mit dem *Poole-Frenkel*-Mechanismus begründen lässt (siehe Kapitel 2.4.3). Zur genaueren Beurteilung der Feld- und Temperaturabhängigkeit wurden die mittleren Ladungsdichten $\rho_{MW, pol}$ bzw. $\rho_{MW, depol}$ entsprechend während der Polarisations- bzw. Depolarisationsphase bestimmt. Dabei wurde deutlich, dass die mittlere Ladungsdichte während der Polarisation mit der elektrischen Feldstärke und der Temperatur ansteigt. Um den Einfluss der CB-Konzentration zu verdeutlichen, wurden die Parameter ν_E und ν_T für die *mittlere feldabhängige* und die *mittlere temperaturabhängige Änderungsrate* der mittleren Ladungsdichte eingeführt. Im Folgenden soll hinsichtlich dieser beiden Parameter ein Vergleich zwischen dem ungefüllten AC-LSR und dem LSR mit einer CB-Konzentration von 1,52 % gezogen werden. Aus den Ergebnissen von ν_E und ν_T ergibt sich jeweils eine Reduktion der Feld- und Temperaturabhängigkeit von etwa 70 % bzw. 50 % für das gefüllte LSR im Vergleich zum ungefüllten AC-LSR (siehe Ergebnisse in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3). Dieser Effekt lässt sich mit der Präsenz von tieferen Haftstellen aufgrund des CB-Nanofüllstoffs erklären. Während im ungefüllten LSR vermehrt flache Haftstellen vorliegen, dominieren im gefüllten LSR mit steigender CB-Konzentration die tieferen Haftstellen. Da Ladungsträger generell weniger Energie benötigen, um sich zwischen flachen Haftstellen zu bewegen, als bei tiefen Haftstellen, zeigt sich hier auch eine höhere Abhängigkeit der Ladungsträgerbewegung von der elektrischen Feldstärke sowie von der Temperatur.

Zur Untersuchung des Depolarisationsverhaltens wurde die sog. *mittlere Abklingrate* ν_{depol} eingeführt. Dabei beschreibt dieser Parameter die mittlere Geschwindigkeit des Ladungsabbaus während der Depolarisationsphase (siehe Gleichung 6.17). Dabei konnte festgestellt werden, dass die mittlere Abklingrate mit der elektrischen Feldstärke sowie mit der Temperatur ansteigt (siehe Abbildung 6.16 und Abbildung 6.19). In Bezug auf die Feldstärkeabhängigkeit lässt sich dies damit begründen, dass sich bei steigender Polarisationsfeldstärke mehr Ladungen im Material ansammeln, welche während der Depolarisation ein stärkeres elektrisches Feld im Prüfling erzeugen. Dadurch findet schließlich eine durch das innere elektrische Feld angetriebene Depolarisation statt, welche bei niedrigen Polarisationsfeldstärken langsamer ist. Darüber hinaus steigt mit steigender Temperatur auch die Ladungsträgermobilität, was ebenfalls zu dem beobachteten Anstieg der mittleren Abklingrate führt.

Aus den gemessenen Ladungsverteilungen wurden gemäß Gleichung A.13 die Verteilungen der elektrischen Feldstärke innerhalb der Prüflinge bestimmt. Aufgrund der angesammelten Raumladungen kommt es innerhalb des Prüflings zu einer Verzerrung der elektrischen Feldstärkeverteilung. Im Fall von Homocharges hingegen zu einer Verminderung an den Elektroden und zu einer Erhöhung der elektrischen Feldstärke innerhalb des Prüflings. Um diese Feldüberhöhung genauer zu beschreiben, wurde der sog. Feldüberhöhungsfaktor *FEF* nach Gleichung 6.18 bestimmt. Generell wurde beobachtet, dass die Feldüberhöhung mit steigendem CB-Anteil sinkt, was sich durch die tieferen Haftstellen begründen lässt. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass der *FEF* mit der Temperatur ansteigt und mit der elektrischen

Feldstärke abnimmt (siehe Abbildung 6.24). Das Verhalten des Feldüberhöhungsfaktors soll nachfolgend anhand einer Modellvorstellung näher erläutert werden. Wird bei konstanter Temperatur die Feldstärke erhöht, so führt es zu dem Effekt, dass sich in kürzerer Zeit mehr Ladungen direkt vor den Elektroden ansammeln. Dadurch kommt es zu einer signifikanten Absenkung der Feldstärke direkt vor den Elektroden, und eine weitere Injektion wird verhindert. Bei niedrigen Feldstärken wird aufgrund der zu Beginn geringeren Menge an injizierten Ladungen ein schwächeres Gegenfeld aufgebaut, und die Ladungen können mit der Zeit weiter in das Material wandern. Dieses Verhalten wurde bei der Auswertung der Ladungsdichten bestätigt und ist exemplarisch für ein ungefülltes AC-LSR in Abbildung 6.26 dargestellt.

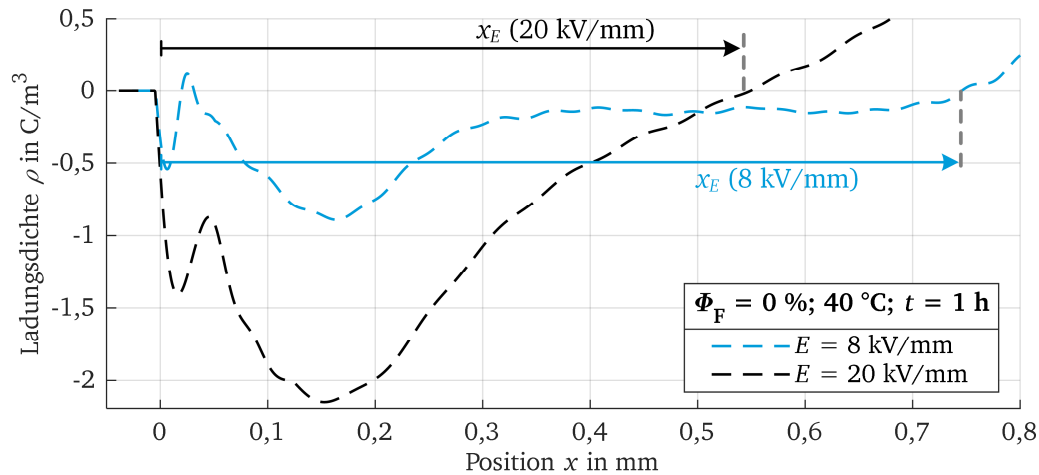


Abbildung 6.26: Exemplarische Eindringtiefe im Bereich der Kathode für verschiedene Feldstärken (vergrößerte Darstellung von Abbildung 6.14)

Die Ladungswanderung innerhalb des Prüflings kann durch die sog. *Eindringtiefe* x_E gekennzeichnet werden, die mit steigender Feldstärke abnimmt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Ladungsmenge mit der Feldstärke zunimmt, während die Eindringtiefe x_E abnimmt.

Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 6.27 a) jeweils die qualitativen Ladungsdichteverteilungen mit der sich daraus ergebenden Feldverteilung für verschiedene Feldstärken E_1 und E_2 dargestellt. Aufgrund der zuvor beschriebenen höheren Eindringtiefe bei geringeren Feldstärken kommt es zu einer stärkeren Feldüberhöhung in der Mitte des Prüflings, da die Fläche unterhalb des Feldstärkeverlaufs jeweils der angelegten Gleichspannung entsprechen muss. Dabei gilt, dass bei geringerer Feldstärke auch weniger Ladungsträger injiziert werden ($E_{01} \neq E_{02}$ in Abbildung 6.27). Wie bereits in Abbildung 6.24 a) bestimmt wurde, sinkt die Feldstärkeabhängigkeit des Feldüberhöhungsfaktors FEF mit steigender Füllstoffkonzentration. Dies liegt darin begründet, dass sich die injizierten Ladungen viel schneller direkt vor den Elektroden ansammeln, da diese dort in den tieferen Haftstellen gefangen werden. Bei einer CB-Konzentration von 1,52 % stellt sich im hier untersuchten Feldstärkebereich bis 20 kV/mm ein nahezu konstanter Wert für den Feldüberhöhungsfaktor FEF kleiner 5 % ein.

Wird im Gegensatz dazu bei konstanter Feldstärke die Temperatur erhöht, dann steigt der FEF für das ungefüllte AC-LSR und für niedrige CB-Konzentration an (siehe Abbildung 6.24 b)). Dieses Verhalten lässt sich mit der temperaturabhängigen Eindringtiefe der injizierten Ladungen x_T beschreiben. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 6.27 b) jeweils die qualitativen Ladungsdichteverteilungen mit der sich daraus ergebenden Feldverteilung für verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 dargestellt. Bei niedrigeren Temperaturen besitzen die injizierten und in den Haftstellen gefangenen Ladungsträger nicht genug thermische Energie, um sich zu befreien und zur nächsten Haftstelle zu gelangen (siehe

Poole-Frenkel-Mechanismus in Kapitel 2.4.3). Die direkt vor der Elektrode gefangenen Ladungen mit der Eindringtiefe x_{T1} führen zu einer Feldabsenkung bzw. verhindern eine weitere Ladungsträgerinjektion. Mit steigender Temperatur besitzen die Ladungsträger schließlich genug thermische Energie und können aus den Haftstellen befreit werden, und dadurch kommt es zu einer Ladungsträgerbewegung zwischen benachbarten Haftstellen (Haftstellenleitung). Die Ladungsträger besitzen nun eine höhere Eindringtiefe x_{T2} , und direkt vor der Elektrode erhöht sich zunächst wieder die Feldstärke, wodurch es zu einer weiteren Injektion von Ladungsträgern kommt. Wie in Abbildung 6.27 b) dargestellt, kommt es bei höheren Temperaturen schließlich aufgrund der höheren Eindringtiefe und der höheren Ladungsmenge zu einer stärkeren Feldabsenkung vor den Elektroden und in Folge zu einer stärkeren Feldüberhöhung als bei niedrigeren Temperaturen. Mit steigender Füllstoffkonzentration erhöht sich die Anzahl von tiefen Haftstellen im LSR, und die Temperaturabhängigkeit der Feldüberhöhung sinkt, bis sie bei einer CB-Konzentration von 1,52 % nahezu konstant ist (siehe Abbildung 6.24 b)).

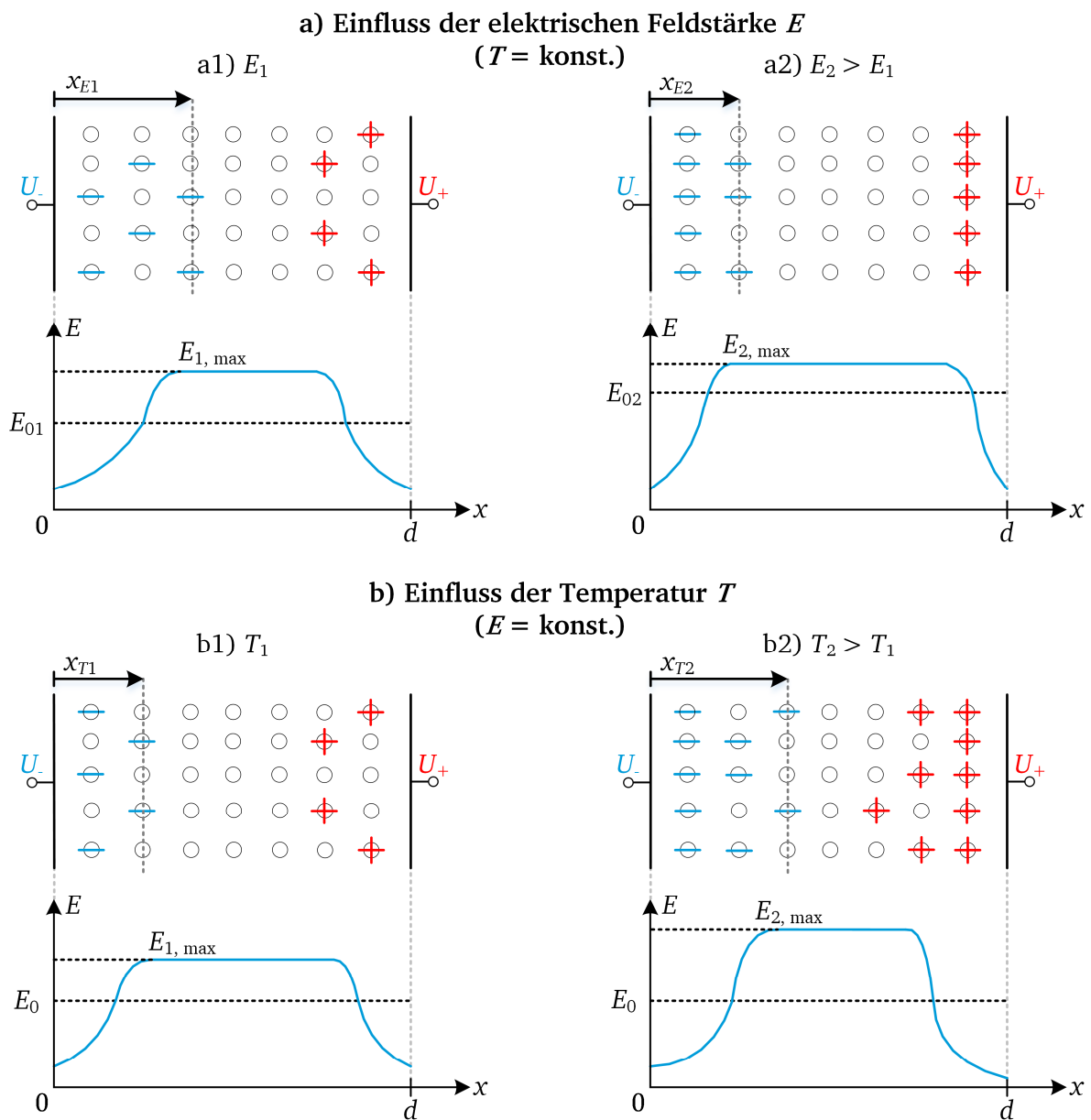


Abbildung 6.27: Modellvorstellung zur Abhängigkeit des Feldüberhöhungsfaktors von a) der elektrische Feldstärke E und b) der Temperatur T

Eine weitere wichtige Erkenntnis ist, dass die Feldüberhöhung des untersuchten LSR mit einer CB-Konzentration von 1,52 % für alle Parametervariationen kleiner als 10 % ist. Im Vergleich dazu beträgt der Wert für den *FEF* für das ungefüllte AC-LSR bis zu 60 %. Die Frage, die sich jedoch stellt, ist, ab welchem Wert für den Feldüberhöhungsfaktor ein Material für den Einsatz in einem Gleichspannungs-isoliersystem geeignet ist. In den entsprechenden Normen fehlt dazu jegliche Angabe, und aus diesem Grund sollen nachfolgend einige Erfahrungswerte und Empfehlungen aus der Fachliteratur erwähnt werden. In Tabelle 6.5 sind Werte für den Feldüberhöhungsfaktor *FEF* für verschiedene Materialien zusammengefasst. Um eine qualitative Vergleichbarkeit herzustellen, sind lediglich solche Werte aus der Literatur entnommen, welche bei einer Feldstärke von 20 kV/mm und plattenförmigen Prüflingen bestimmt wurden (die Probendicke liegt zwischen 0,5 mm und 0,9 mm, was nur einen qualitativen Vergleich zulässt). Das am meisten untersuchte Material ist dabei mit weitem Abstand XLPE in verschiedenen Ausführungen, sei es als hochreines Material oder mit Nanofüllstoffen, und wird hier als sog. DC-XLPE bezeichnet.

Tabelle 6.5: Übersicht zu Feldüberhöhungsfaktoren für gängige DC-Isolierstoffe

Material	Feldüberhöhungsfaktor <i>FEF</i> bei 20 kV/mm	Literaturquelle
DC-XLPE	< 10 %	[Mur2013], [Maz2015]
DC-XLPE	< 5...20 %	[Li2014]
DC-XLPE	< 10...20 % (isotherm) < 20...35 % (thermischer Gradient)	[Ild2004]
EPDM	< 20 %	[Pau2015]
DC-LSR $\Phi_F = 1,52 \%$	< 5 % < 10 % (Polaritätswechsel)	---

Ausgehend von den hier dargestellten *FEF*-Werten für das DC-XLPE wurde in [Maz2015] ein Protokoll für die Raumladungsuntersuchung in extrudierten Hochspannungskabeln aufgestellt. Dort heißt es, dass der Feldüberhöhungsfaktor für einen DC-Isolierstoff einen Wert von 10 % nicht überschreiten sollte. Diese Empfehlung wird von dem untersuchten LSR-Material mit einer CB-Konzentration von 1,52 % ohne Weiteres eingehalten. Bis auf die Feldüberhöhung nach dem untersuchten Spannungspolaritätswechsel, welche bei knapp zehn Prozent liegt, liegen alle Werte für den Feldüberhöhungsfaktor sogar unter 5 %.

Besonders interessant sind die Eigenschaften des untersuchten EPDM in [Pau2015], da das EPDM in dieser Arbeit zunächst als plattenförmiger Prüfling untersucht und anschließend in einer realen Kabelmuffe eingesetzt und geprüft wurde. Der Feldüberhöhungsfaktor lag bei den Raumladungsuntersuchungen, abhängig von der Feldstärke und der Temperatur, unterhalb von zwanzig Prozent. Mit diesem EPDM wurde anschließend eine Kabelmuffe nach den Empfehlungen der *Cigré TB 496* [Cig2012] einer Typ-Prüfung mit einer Gleichspannung von bis 345 kV unterzogen. Dabei wurde ebenfalls mit Spannungspolaritätswechseln nach dem LCC-Prüfprotokoll geprüft, und mit dem eingesetzten EPDM als Muffenisolierung wurden alle Prüfungen erfolgreich bestanden [Pau2015]. Ausgehend von den zuvor beschriebenen Empfehlungen in [Maz2015] und den Untersuchungen an EPDM in [Pau2015] stellt das untersuchte LSR mit einer CB-Konzentration von 1,52 % einen äußerst vielversprechenden Kandidaten für den Einsatz in einer DC-Kabelmuffe dar. Zum Vergleich sind die Ergebnisse dieses Materials als *DC-LSR* in Tabelle 6.5 hinzugefügt worden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden gegeben. Anschließend werden die Ergebnisse hinsichtlich der Forschungsfragen aus Kapitel 3 bewertet und ein Fazit gezogen. Die wichtigsten Ergebnisse werden zusätzlich in einer Übersichtstabelle dargestellt. Abschließend folgt ein Ausblick mit Empfehlungen für weitere Untersuchungen.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Standard-AC-Flüssigsilikonelastomer (AC-LSR) mit einem nanoskaligen Carbon Black (CB) als Füllstoff untersucht. Dieser Kompositwerkstoff soll anschließend als Isoliermaterial in einer HGÜ-Kabelmuffe eingesetzt werden. Dazu wurden eine Vielzahl von Charakterisierungsmethoden angewendet und die jeweiligen Ergebnisse werden nachfolgend zusammengefasst.

a) Partikelverteilung und Partikeleigenschaften

In Kapitel 4.1 wurde zunächst die Oberflächenchemie des reinen CB-Pulvers mittels einer Messung des Zeta-Potentials untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Partikel Carboxylgruppen (COOH) an der Oberfläche besitzen, aus denen durch die Abspaltung eines H^+ -Ions bzw. Protons eine negative Restgruppe an der Partikeloberfläche verbleibt. Dadurch sind die CB-Partikel an ihrer Oberfläche negativ geladen und die sich ausbildende Interzone positiv. Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden sphärische Primärpartikel mit einem Durchmesser von etwa 40 nm festgestellt, welche im LSR bis zu einer CB-Konzentration von ca. 1,25 %³³ monodispersiert verteilt sind. Ab einer CB-Konzentration von etwa 1,5 % bilden sich vereinzelte elliptische Aggregate mit einer Größe von 100 nm bis 500 nm, welche sich ab einer Konzentration von 2,0 % zu kettenförmigen Agglomeraten anordnen. Bei einer weiteren Steigerung der CB-Konzentration überbrücken schließlich diese Ketten den gesamten Isolierstoff, was als Perkolation bezeichnet wird.

b) Spezifische elektrische DC-Leitfähigkeit κ_{DC}

Zur genaueren Bestimmung der Perkolationsschwelle wurde in Kapitel 4.2.1 die spezifische DC-Leitfähigkeit für verschiedene CB-Konzentrationen bestimmt. Daraus konnte eine Perkolationsschwelle von ca. 2,4 % festgestellt werden, die mit den Erkenntnissen aus den REM-Untersuchungen gut übereinstimmt. Ein besonderes Verhalten konnte im unterperkolativen Bereich beobachtet werden, in dem die spezifische DC-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur mit steigender CB-Konzentration um fast zwei Größenordnungen, von 10^{-15} S/m auf 10^{-17} S/m, sinkt. Die Ursache dafür sind die tiefen Haftstellen, welche aufgrund des Nanofüllstoffs entstehen (siehe Kapitel 2.5.3). Darüber hinaus zeigte sich, unabhängig von der CB-Konzentration, im unterperkolativen Bereich eine geringe Feldstärkeabhängigkeit. Des Weiteren

³³ Alle Füllstoffkonzentrationen sind stets in Gewichtsprozent angegeben.

wurden die verschiedenen Materialien bei verschiedenen Temperaturen zwischen 30 °C und 90 °C untersucht. Das gefüllte LSR zeigte zusätzlich zur niedrigeren spezifischen DC-Leitfähigkeit eine geringere Temperaturabhängigkeit im Vergleich zum ungefüllten AC-LSR. Um dies zu verdeutlichen, wurden mittels einer Arrhenius-Darstellung die thermisch bedingten Aktivierungsenergien W_T bestimmt, wobei sich 0,37 eV für das ungefüllte und 0,22 eV für das mit 1,52 % gefüllte LSR ergeben haben. Des Weiteren ergab die Bestimmung der Feldstärke- bzw. Temperaturabhängigkeit, dass der Einfluss der elektrischen Feldstärke sowie der Temperatur auf die spezifische DC-Leitfähigkeit durch die Zugabe des CB-Füllstoffs sinkt.

c) Relative Permittivität ϵ_r und dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$

Die relative Permittivität und der dielektrische Verlustfaktor wurden bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken untersucht (siehe Kapitel 4.2.2). Zunächst konnte festgestellt werden, dass sowohl die relative Permittivität als auch der Verlustfaktor unterhalb der Perkolationsschwelle nur eine geringe Abhängigkeit von der CB-Konzentration besitzen. Erst ab einer CB-Konzentration von ca. 2,5 % steigen beide Größen deutlich an. Im interessanten Konzentrationsbereich bis 1,52 % steigt die relative Permittivität im Vergleich zum ungefüllten AC-LSR von 2,6 auf etwa 3,3 an, und der Verlustfaktor ist nahezu konstant bei etwa $3 \cdot 10^{-4}$. Beide Größen steigen mit der elektrischen Feldstärke und sinken mit steigender Temperatur, jedoch sind dies nur marginale Änderungen. Daraus folgt, dass die relative Permittivität und der Verlustfaktor nahezu unabhängig von der elektrischen Feldstärke (untersucht bis 20 kV/mm) und der Temperatur (untersucht bis 90 °C) sind.

d) Durchschlagfestigkeit $E_{d,50}$

Eine wichtige Eigenschaft eines Isoliermaterials ist neben der spezifischen Leitfähigkeit und der Permittivität vor allem die Durchschlagfestigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die DC-Durchschlagfestigkeit an Proben mit einer Dicke von 1 mm über den gesamten Perkulationsbereich untersucht (siehe Kapitel 4.2.3). Für jede CB-Konzentration wurden dabei mindestens zehn Prüflinge mit einer Spannungssteigerungsrate von 4 kV/s beaufschlagt und die Ergebnisse in einem Weibull-Diagramm eingetragen. Daraus ergab sich für das ungefüllte AC-LSR eine elektrische Festigkeit von 57 kV/mm, welche mit steigender CB-Konzentration einen Wert von etwa 65 kV/mm erreicht. Mit diesen Untersuchungen konnte schließlich eine optimale CB-Konzentration von 1,52 % ausgemacht werden (hier wurde eine Konzentration von exakt 1,52 % untersucht, der optimale Wert liegt also definitiv in diesem Bereich). Darüber hinaus wurde die elektrische Impulsspannungsfestigkeit mit einer genormten Blitzstoßspannung (1,2/50) bestimmt, welche unterhalb der Perkolationsschwelle nahezu unabhängig von der CB-Konzentration bei etwa 80 kV/mm liegt.

e) Thermische stimulierte Ströme (TSC)

Zum besseren Verständnis des Ladungstransports und der zuvor ermittelten elektrischen Eigenschaften wurden TSC-Untersuchungen durchgeführt (siehe Kapitel 5). Das Ziel dieser Untersuchung war es, den generellen Einfluss des Carbon Blacks auf den Ladungstransport zu untersuchen. Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse für das ungefüllte AC-LSR und für eine CB-Konzentration von 0,75 % zusammengefasst. Zunächst wurde eine optimierte Elektrodenanordnung vorgestellt, die es erst ermöglicht, eine fehlerfreie Bestimmung des thermisch stimulierten Stroms des Prüflings durchzuführen. Dies ist besonders wichtig, da in vielen Elektrodenanordnungen Kunststoffe verbaut sind, die beim Aufheizen

ebenfalls thermisch stimuliert werden können und sich die daraus resultierenden Ströme dem Prüflingsstrom überlagern. Eine Auswertung der durchgeführten TSDC-Untersuchungen hat gezeigt, dass in allen untersuchten Materialien ein dominanter *Schottky*- und *Poole-Frenkel*-Mechanismus vorhanden ist. Das bedeutet, dass eine Ladungsträgerinjektion aus den Elektroden mit einer anschließenden Ladungsträgerbewegung durch eine Haftstellenleitung stattfindet. Des Weiteren ließ sich aufgrund der Ergebnisse der TSPC-Untersuchungen die Vermutung aufstellen, dass sich im Material Homocharges ausbilden, die mit steigender CB-Konzentration zunehmen. Diese Vermutung konnte schließlich mit den Ergebnissen aus den Raumladungsuntersuchungen in Kapitel 6.5 bestätigt werden (siehe Zusammenfassung in Abschnitt f)). Mit der sog. *initial rise*-Methode wurde aus den TSDC-Verläufen die Haftstellentiefe W_H bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Haftstellentiefe für das ungefüllte AC-LSR bei etwa 0,6 eV liegt und für das mit 0,75 % gefüllte LSR auf ca. 0,9 eV ansteigt. Damit konnte nachgewiesen werden, dass sich aufgrund des CB-Füllstoffs tiefere Haftstellen im LSR ausbilden. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die in Haftstellen gefangene Ladungsträgerdichte n_t mit steigender CB-Konzentration zunimmt. Im ungefüllten AC-LSR liegt die Haftstellendichte bei etwa 10^{16} cm^{-3} und steigt im gefüllten LSR mit 0,75 % auf etwa 10^{17} cm^{-3} an. Mit den zuvor bestimmten Parametern und der gemessenen spezifischen DC-Leitfähigkeit konnte im nächsten Schritt die Ladungsträgermobilität μ abgeschätzt werden. Bei einer Temperatur von 60 °C liegt diese im ungefüllten AC-LSR bei ca. $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und sinkt im gefüllten LSR auf $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ab. Es lässt sich demnach festhalten, dass aufgrund des verwendeten Nanofüllstoffs tiefere Haftstellen und eine erhöhte Haftstellendichte erzeugt werden, woraus wiederum eine verringerte Ladungsträgermobilität und eine verringerte spezifische elektrische DC-Leitfähigkeit resultieren.

f) Raumladungsverhalten

Zur Untersuchung des Raumladungsverhaltens wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aufbau nach der PEA-Methode entwickelt (siehe Kapitel 6.1). Dabei wurden die wichtigsten Kriterien und Anforderungen zur Untersuchung von elastischen Materialien herausgearbeitet und eine entsprechende Lösung präsentiert (siehe Kapitel 6.2). Eine besondere Bedeutung hat dabei die sog. akustische Detektionseinheit, deren detaillierter Aufbau beschrieben wurde. Diese unterscheidet sich von entsprechenden Ausführungen zur Untersuchung nicht-elastischer Materialien wie XLPE oder Epoxidharzformstoff. In Kapitel 6.3 wurden die Schritte der durchgeführten Signalverarbeitung zur Entfernung der Systemantwort und zur Korrektur der Dämpfung und Dispersion detailliert dargestellt. Mit zahlreichen Voruntersuchungen konnte für das entwickelte PEA-System eine relative Ortsauflösung von 1,2 % bestimmt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich LSR-Proben mit einer Dicke von einem Millimeter untersucht wurden, entspricht dies einer absoluten Auflösung von 12 μm . Zur Bestimmung der maximalen Abweichung der berechneten Ladungsdichte wurde die Linearität des Systems nach den Vorgaben von IEC/TS 62758 bestimmt. Diese liegt bei etwa 4,2 % und zeugt von einer hohen Genauigkeit. Das realisierte PEA-System ermöglicht Untersuchungen mit einer Gleichspannung von bis zu 20 kV, und durch beheizte Elektroden lassen sich Temperaturen von bis zu 80 °C ohne Probleme einstellen.

Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse für das ungefüllte AC-LSR und für eine CB-Konzentration von 1,52 % (im Weiteren als *DC-LSR* bezeichnet) gegenübergestellt, da diese Konzentration die besten Eigenschaften zeigte (siehe Kapitel 6.5). Die Ergebnisse der durchgeführten PEA-Untersuchungen haben gezeigt, dass die mittlere Ladungsdichte $\rho_{\text{MW, pol}}$ für beide Materialien mit der Feldstärke und der Temperatur ansteigt, jedoch ist im DC-LSR die Raumladungsansammlung viel weniger ausgeprägt. Zur besseren Veranschaulichung der Feldstärke- und Temperaturabhängigkeit der mittleren Ladungsdichte

wurden die Parameter ν_E für die feldstärkeabhängige Änderungsrate sowie ν_T für die temperaturabhängige Änderungsrate eingeführt. Im Fall des DC-LSR sinkt im Vergleich zum AC-LSR ν_E um bis zu 70 % und ν_T um bis zu 50 %. Daraus folgt, dass sich im DC-LSR nicht nur weniger Ladungen ansammeln, sondern darüber hinaus eine sehr geringe Abhängigkeit des Ladungsaufbaus von der Temperatur und der elektrischen Feldstärke vorliegt. Zusätzlich zum Ladungsaufbau wurde der Ladungsabbau während der Depolarisationsphase untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit des Ladungsabbaus, beschrieben durch die mittlere Abklingrate ν_{depol} , im DC-LSR langsamer ist im Vergleich zum AC-LSR. Dies lässt sich mit den in den TSC-Untersuchungen nachgewiesenen tieferen Haftstellen und der damit verbundenen niedrigeren Ladungsträgermobilität im DC-LSR begründen. Darüber hinaus wurde aus den gemessenen Ladungsdichteverteilungen die Verteilung der elektrischen Feldstärke im Prüfling bestimmt, woraus in einem weiteren Schritt der sog. Feldüberhöhungsfaktor *FEF* ermittelt werden konnte. Dieser Faktor gibt die durch die Raumladungen erzeugte Feldüberhöhung im Vergleich zu einem raumladungsfreien Material an. Im AC-LSR ergab sich eine maximale Feldüberhöhung von bis zu 60 %, im DC-LSR dagegen lag die Feldüberhöhung bei allen Untersuchungen unterhalb von 5 %. Lediglich bei einem Spannungspolaritätswechsel erhöhte sich dieser Wert auf ca. 10 %. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Feldüberhöhung im AC-LSR stark von der Temperatur und der Feldstärke abhängt, während der *FEF* für das DC-LSR nahezu konstant ist (siehe Abbildung 6.24).

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse aus allen in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, sind in Tabelle 7.1 die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der beiden Materialien AC-LSR und DC-LSR gegenübergestellt (beim DC-LSR handelt es sich dabei um das AC-LSR mit $\Phi_F = 1,52$ %).

Tabelle 7.1: Gegenüberstellung der wichtigsten elektrischen und dielektrischen Eigenschaften für das AC-LSR (0 % CB) und DC-LSR (1,52 % CB); Die Parameternamen sind jeweils den Abschnitten b) – f) in diesem Kapitel zu entnehmen; Die jeweiligen Prüfbedingungen unter denen die Parameter bestimmt wurden sind in den Bemerkungen hinterlegt

	Parameter	AC-LSR	DC-LSR	Bemerkung
b)	κ_{DC} in S/m	10^{-14}	10^{-16}	@ 90 °C und 20 kV/mm
	W_T in eV	0,37	0,22	@ 90 °C gemäß Gleichung 2.13
	a in °C ⁻¹	0,031	0,018	@ 20 kV/mm gemäß Gleichung 2.2
	b in mm/kV	0,064	0,036	@ 90 °C gemäß Gleichung 2.2
c)	ϵ_r	2,6	3,3	@ 20 °C, 50 Hz und 20 kV/mm (Peak)
	$\tan \delta$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	@ 20 °C, 50 Hz und 20 kV/mm (Peak)
d)	$E_{\text{d},50}$ in kV/mm	58	65	ermittelt bei Gleichspannung
e)	W_H in eV	0,6	> 0,9	Parameter wurden für eine CB-Konzentration von 0,75 % bestimmt und stellen somit nur untere bzw. obere Grenzwerte für 1,52 % dar
	n_t in cm ⁻³	10^{16}	> 10^{17}	
	μ in cm ² /Vs	10^{-13}	< 10^{-15}	
f)	$\rho_{\text{MW, pol}}$ in C/m ³	2,6	1,0	@ 80 °C, 20 kV/mm und $t_{\text{pol}} = 20$ h
	ν_{depol} in Cm ⁻³ /s	1,2	0,4	$t_{\text{depol}} = 30$ min
	ν_E in Cm ⁻³ /kVmm ⁻¹	$10,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	@ 40 °C und $t_{\text{pol}} = 20$ h
	ν_T in Cm ⁻³ /K	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	@ 20 kV/mm und $t_{\text{pol}} = 20$ h
	<i>FEF</i> in %	≈ 60	< 10	$d = 1$ mm, siehe Abbildung 6.24

Mit Blick auf die in Kapitel 3 formulierten Forschungsfragen wurde im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss von nanoskaligem Carbon Black in LSR ausführlich untersucht. Eine solch umfassende Charakterisierung, vor allem mit den hier angewendeten Messmethoden, wurde bisher an einem LSR noch nicht durchgeführt bzw. darüber veröffentlicht. Für das Verhalten vieler grundlegender elektrischer und dielektrischer Eigenschaften, wie z. B. die sinkende spezifische elektrische DC-Leitfähigkeit oder die erhöhte DC-Durchschlagfestigkeit, wurden Modelle aufgestellt, die mithilfe der durchgeführten TSC- und PEA-Untersuchungen bestätigt werden konnten. Durch die umfangreiche Untersuchung verschiedener Füllstoffkonzentrationen konnte eine optimale CB-Konzentration für ein DC-LSR bestimmt werden. Dazu wurden folgende, aus der Literatur bekannte Parameter für ein optimales DC-Material herangezogen [Kha1997], [Maz2013]:

- geringere spezifische DC-Leitfähigkeit (wird erfüllt)
- geringe Feldstärke- und Temperaturabhängigkeit der spezifischen DC-Leitfähigkeit (wird erfüllt)
- erhöhte Durchschlagfestigkeit (wird erfüllt)
- geringere Raumladungsansammlung (wird erfüllt)

Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, die DC-Eigenschaften eines Standard-AC-LSR durch die Zugabe von nanoskaligem Carbon Black zu optimieren. Es hat sich herausgestellt, dass neben der Untersuchung der grundlegenden elektrischen und dielektrischen Eigenschaften (siehe Kapitel 4) vor allem das Raumladungsverhalten Bestandteil der Materialentwicklung sein sollte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Parameter bzgl. des Raumladungsverhaltens untersucht und ausgewertet. Da die pauschale Forderung einer geringeren Raumladungsansammlung nicht wirklich greifbar ist, wird an dieser Stelle für zukünftige Untersuchungen empfohlen, folgende Parameter aus den Raumladungsuntersuchungen zusätzlich auszuwerten und für ein Material anzugeben:

- Feldstärke- und temperaturabhängige Änderungsraten ν_E und ν_T
- Mittlere Abklingrate ν_{depol}
- Feldüberhöhungsfaktor FEF (auch nach Spannungspolaritätswechsel)

Vor allem der Feldüberhöhungsfaktor FEF ist aus Sicht des Autors eine wichtige Größe und sollte bei der Entwicklung neuer DC-Isolierstoffe stets mit angegeben werden. Darüber hinaus ist es empfehlenswert, eine Anforderung an den FEF als Anhaltspunkt für die Materialentwicklung in entsprechende Normen zu integrieren.

Durch diese Arbeit konnte letztlich eine optimale Füllstoffkonzentration von 1,52 % für das eingesetzte Carbon Black ausgemacht werden. Mit dem durch die Ergebnisse dieser Arbeit geschaffenen Fundament besteht der nächste Schritt nun darin, eine Kabelmuffe mit dem entwickelten DC-LSR nach den entsprechenden Prüfprotokollen der *Cigré TB 496* [Cig2012] zu prüfen. Dabei sollten zunächst Typ-Prüfungen mit einer Dauer von einem Monat durchgeführt werden, um zunächst die maximal mögliche Betriebsspannung des DC-LSR zu ermitteln. Anschließend können die entwickelten Kabelgarnituren einer einjährigen PQ-Prüfung unterzogen werden. Hier sind nun also die Hersteller von entsprechenden Kabelgarnituren gefragt.

A Anhang

A.1. Aufbau und Auslegung eines Leitungsimpulsspannungsgenerators

Der allgemeine Aufbau eines Leitungsimpulsspannungsgenerators ist in Abbildung A.1 dargestellt und wird im Folgenden näher beschrieben.

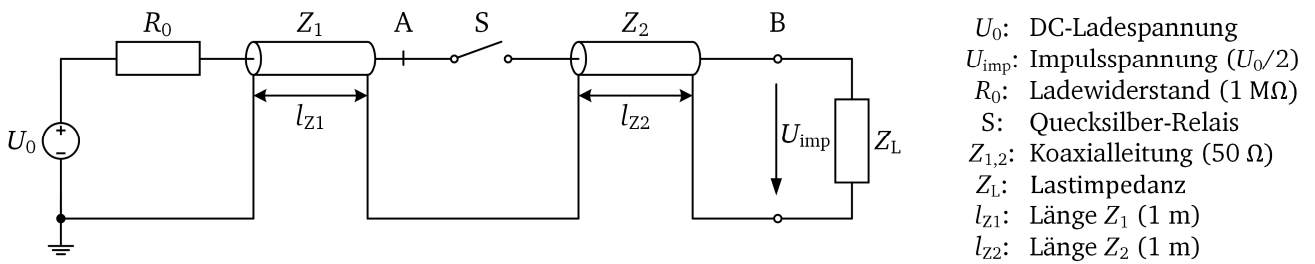


Abbildung A.1: Grundsätzlicher Aufbau des verwendeten Leitungsimpulsspannungsgenerators mit entsprechender Auslegung

Die Funktion eines Leitungsimpulsspannungsgenerators beruht auf der Ausbreitung von elektrischen Wanderwellen auf Leitungen. Während der Schalter S geöffnet ist, wird dazu über einen Ladewiderstand R_0 eine Koaxialleitung mit der Länge l_{z1} auf eine Gleichspannung U_0 aufgeladen. Wird der Schalter geschlossen, entlädt sich die Leitung Z_1 , und an der Stelle A entstehen zwei Wanderwellen der Höhe $U_0/2$, welche sich nach links und rechts von A fortbewegen. Nach einer bestimmten Zeit, welche der Laufzeit l_{z2} entspricht, liegt die Spannung $U_0/2$ an der Lastimpedanz Z_L an. Zur Erzeugung einer Impulsspannung U_{imp} muss nun die zur Quelle zurücklaufende Welle vollständig reflektiert werden. Dazu muss der Ladewiderstand viel größer als der Wellenwiderstand der verwendeten Leitungen sein. Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerzielle Koaxialkabel des Typs RG 58 mit einem Wellenwiderstand $Z_{1,2} = 50 \Omega$ verwendet. Durch die Wahl von $R_0 = 1 \text{ M}\Omega$ wird somit eine vollständige Reflexion der zurücklaufenden Welle erreicht. Die Impulsbreite ΔT_p entspricht nun der doppelten Laufzeit der Leitung Z_1 und ist nach Gleichung A.1 von der Länge des Kabels l_{z1} , der Permittivität ϵ_r des Kabeldielektrikums, sowie der Lichtgeschwindigkeit c abhängig.

$$\Delta T_p = 2 \cdot l_{z1} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon_r}}{c} \quad (\text{A.1})$$

Mit den entsprechenden Daten eines Koaxialkabels des Typs RG 58 entspricht die Laufzeit etwa 5 ns/m. Für einen Impuls mit einer Impulsbreite von 10 ns müsste demnach die Länge der Leitung Z_1 etwa einen Meter betragen. Die Länge der Leitung Z_2 bewirkt lediglich eine zeitliche Verzögerung des Impulses und hat keinen Einfluss auf dessen Breite. Ein weiterer wichtiger Faktor ist das Schaltverhalten des verwendeten Schalters S , der möglichst kein bzw. nur ein sehr geringes Kontaktprellen besitzen sollte. Dies würde sonst zu einem Nachschwingen der Impulsspannung und letztlich zu einer mehrfachen

Anregung der Ladungen im Prüfling führen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ein Quecksilber-Relais eingesetzt, in dem das flüssige Quecksilber ein Kontaktprellen verhindert. Das verwendete Relais besitzt eine maximale Schaltspannung von 1 kV und eine maximale Schaltfrequenz von 150 Hz. Um einen möglichst rechteckförmigen Impuls zu erhalten, ist eine Impedanzanpassung der prüflingsseitigen Lastimpedanz Z_L auf die Leitungsimpedanz von 50Ω notwendig (siehe Abbildung A.1). Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Schaltung zur Impedanzanpassung aufgebaut, deren Aufbau in Kapitel 6.1 beschrieben wird.

Auslegung der Schaltung für die Impedanzanpassung

Im Rahmen der Entwicklung des PEA-Systems wurde für den Impulsspannungsgenerator eine Schaltung zur Impedanzanpassung aufgebaut (siehe Kapitel 6.1). Die genauen Widerstandswerte sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Verwendete Widerstandswerte für die Impedanzanpassung des Kabelgenerators an den Prüfling

Parameter	R_1	R_2	R_3
Wert	10Ω	61Ω	50Ω

A.2. Verhalten von akustischen Wellen an Grenzschichten

In diesem Abschnitt werden die notwendigen Grundlagen zur Auslegung der akustischen Detektionseinheit des entwickelten PEA-Systems anhand von Abbildung A.2 zusammengefasst.

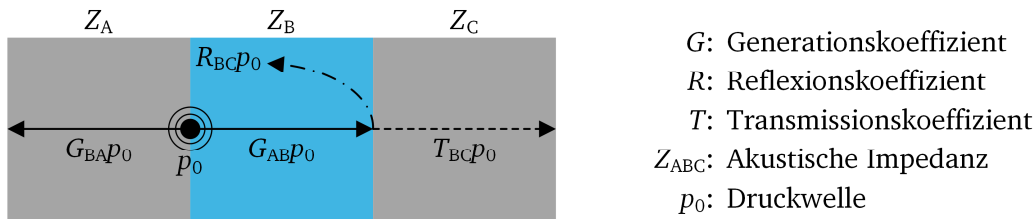


Abbildung A.2: Schematische Darstellung zur Erläuterung von Generation, Transmission und Reflexion von akustischen Wellen an Grenzschichten

Nach der Entstehung einer akustischen Anregung p_0 an der Grenzfläche AB breiten sich akustische Wellen kreisförmig in beide Richtungen aus, wobei in diesem Fall nur die Komponente senkrecht zur Grenzfläche von Bedeutung ist. Aufgrund der unterschiedlichen akustischen Impedanzen Z_A und Z_B wird p_0 nun in das Medium mit der höheren Impedanz verdrängt, was durch den Generationskoeffizienten G in Gleichung A.2 beschrieben wird [Bod2006b], [Mor1997].

$$G_{AB} = \frac{Z_B}{Z_A + Z_B} \quad (\text{A.2})$$

Erreicht diese Welle die Grenzfläche BC, so findet aufgrund der unterschiedlichen akustischen Impedanzen Z_B und Z_C eine Transmission der Welle in Medium C bzw. eine Reflexion in Medium B statt. Diese

beiden Phänomene werden durch den Transmissionskoeffizienten T bzw. den Reflexionskoeffizienten R beschrieben (siehe Gleichung A.3 und A.4) [Bod2006b], [Mor1997].

$$T_{BC} = \frac{2Z_B}{Z_B + Z_C} \quad (\text{A.3})$$

$$R_{BC} = \frac{Z_C - Z_B}{Z_B + Z_C} \quad (\text{A.4})$$

A.3. Signalverstärker und Triggereinheit des PEA-Systems

Die von dem piezoelektrischen Wandler erzeugten Spannungssignale liegen im Bereich zwischen $10 \mu\text{V}$ und $100 \mu\text{V}$ und sind so nicht ohne Weiteres mit einem Oszilloskop messbar. Aus diesem Grund wird das Signal zunächst über eine Verstärkerkaskade verstärkt (siehe Abbildung 6.1). Die Anforderungen an die Verstärker sind dabei eine möglichst geringe Rauschzahl, sowie eine hohe Verstärkung und Bandbreite. Die Bandbreite der verwendeten Verstärker sollte so gewählt werden, dass die Frequenzanteile der verwendeten Impulsspannung innerhalb dieser Bandbreite liegen. Die Anforderungen werden von sog. *Low Noise Amplifier (LNA)* bzw. rauscharmen Verstärkern mit hoher Bandbreite erfüllt. Als besondere Kenngröße solcher Verstärker gilt die sog. Rauschzahl, die möglichst gering sein sollte. Um eine möglichst hohe Verstärkung und somit eine einfachere Signalverarbeitung zu ermöglichen, wurden zwei Verstärker zu einer Kaskade in Reihe geschaltet. Die Eigenschaften bzw. Kenngrößen der beiden verwendeten Verstärker, *ABL0300-00-4030* der Firma Wenteq Microwave Corp. und *HD20820* der Firma HC Communications Corp., sind in Tabelle A.2 aufgeführt.

Tabelle A.2: Kenngrößen der verwendeten LNA-Verstärker

Kenngröße	ABL0300-00-4030	HD28082
Bandbreite	9 kHz bis 3 GHz	10 kHz bis 500 MHz
Verstärkung	40 dB	45 dB
Rauschzahl	2,5 dB	1,9 dB
Ein- und Ausgangsimpedanz	50 Ω	50 Ω
Betriebsspannung (DC)	12 V	15 V

Bei der Verschaltung der beiden Verstärker ist darauf zu achten, dass der Verstärker mit der geringeren Rauschzahl, in diesem Fall der Verstärker *HD28082*, als erstes an den piezoelektrischen Wandler angeschlossen wird (siehe Abbildung 6.1).

Zum Schutz vor elektromagnetischen Störungen, verursacht durch das Schalten des Impulsspannungsgenerators, sind die Verstärker in einer geschirmten Aluminiumbox verbaut. Zwischen den Deckeln und den darunterliegenden Boxen können sich aufgrund von Unebenheiten beim Schließen sog. *Schlitzkapazitäten* ausbilden. Durch diese Kapazitäten können hochfrequenten Anteile aus dem Schaltvorgang des Impulsspannungsgenerators einkoppeln und zu einer überlagerten Störung führen. Um dies zu verhindern, sind alle Kontaktstellen mit einer speziellen EMV-Dichtung ausgestattet. Somit können

zwischen den einzelnen Elementen Potentialausgleichsströme fließen, und die Schirmwirkung wird erhöht. Für eine detailliertere Beschreibung dieser elektromagnetischen Störung sowie der Schirmwirkung sei an dieser Stelle auf [Sch2011] verwiesen.

Damit das Ausgangssignal der Verstärkerkaskade vom Oszilloskop erfasst wird, muss auf die Impulsspannung getriggert werden. Da die Impulsspannung jedoch die maximale Eingangsspannung des Oszilloskops übersteigt, wird in der Regel die Impulsspannung über ein zusätzliches Dämpfungsglied ebenfalls an einen zweiten Messkanal angeschlossen. Eine weitaus einfachere Möglichkeit besteht jedoch darin, das elektromagnetische Störsignal des Impulsspannungsgenerators bei jedem Schaltvorgang zu nutzen. Dazu wird ein Koaxialkabel des Typs RG 58 an einen zweiten Messkanal angeschlossen und das offene Ende in der Nähe des Impulsspannungsgenerators positioniert. Dadurch findet das Triggern des eigentlichen Messsignals über das aufgenommene Störsignal des Impulsspannungsgenerators statt, und es kann auf weitere Komponenten, wie z. B. ein Dämpfungsglied, verzichtet werden.

A.4. Bestimmung des Kalibrierfaktors für die PEA-Auswertung

Zur Bestimmung des Kalibrierfaktors K_{Kal} soll zunächst der allgemeine Zusammenhang zwischen dem gemessenen Spannungssignal und der Ladungsdichte hergeleitet werden. Die Flächenladungsdichte σ im Bereich der Elektrodengrenzfläche (siehe Abbildung 6.4) kann durch die Poisson-Gleichung für quasi-statische Felder beschrieben werden.

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{A.5})$$

Ausgehend von Gleichung A.5 kann die Flächenladungsdichte in Abhängigkeit der relativen Permittivität ε_r , der Permittivität im Vakuum ε_0 und der elektrischen Feldstärke E angegeben werden.

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E \quad (\text{A.6})$$

Wie bereits beschrieben, wirkt aufgrund der angelegten Feldstärke eine Coulombkraft auf die Ladungsschichten im Prüfling. Die flächenbezogene Kraft p ist in Gleichung A.7 angegeben [Mor1997].

$$p = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot (E_{\text{DC}} + E_p)^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot (E_{\text{DC}}^2 + 2E_{\text{DC}}E_p + E_p^2) \quad (\text{A.7})$$

Dabei sind E_{DC} und E_p jeweils die elektrischen Feldstärken aufgrund der am Prüfling anliegenden Gleichspannung U_{DC} und der Impulsspannung U_p . Aufgrund der Tatsache, dass der Term E_{DC}^2 ein statisches Drucksignal erzeugt und mit der Annahme, dass $E_{\text{DC}} \gg E_p$ ist, gilt für die Druckwelle der Ausdruck in Gleichung A.8 [Mor1997].

$$p = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E_{\text{DC}}E_p = \sigma \cdot E_p(t) \quad (\text{A.8})$$

Ausgehend von Gleichung A.8 folgt, dass das erzeugte Drucksignal p direkt proportional zur Ladungsdichte σ und zur Impulsfeldstärke E_p ist. Der piezoelektrische Wandler PW wandelt dieses Drucksignal

über den sog. piezoelektrischen Spannungskoeffizienten g_{33} und die Sensordicke d_{PW} in ein Spannungssignal U_{PW} um. Somit ist das von dem piezoelektrischen Wandler erzeugte Spannungssignal direkt proportional zum Drucksignal (siehe Gleichung A.9).

$$U_{PW} = g_{33} d_{PW} \cdot p \rightarrow U_{PW} \propto p \quad (A.9)$$

Aus den Zusammenhängen in Gleichung A.8 und A.9 folgt schließlich, dass das gemessene und korrigierte Spannungssignal $U_{\text{korrt},2}(x)$ direkt proportional zur Verteilung der Ladungsdichte ρ ist [Mor1997].

A.5. Grundlagen zur räumlichen Auflösung und Linearität eines PEA-Systems

Die räumliche Auflösung eines PEA-Systems kann als absolute Größe oder als relative Größe, bezogen auf die Prüflingsdicke d_p , angegeben werden. Die absolute Auflösung Δl lässt sich aus der Schallgeschwindigkeit v_p innerhalb des Prüflings und der Breite ΔT_p der Impulsspannung gemäß Gleichung A.10 bestimmen.

$$\Delta l = v_p \cdot \Delta T_p \quad (A.10)$$

Mit den in Tabelle 6.1 bestimmten Schallgeschwindigkeiten für LSR und einer Impulsbreite von 11 ns ergibt sich eine absolute Auflösung von ca. 12 μm . Dieser Wert ist jedoch ohne die Kenntnis der Prüflingsdicke eher unpraktisch. Aus diesem Grund ist es besser, die relative räumliche Auflösung η_{PEA} in Abhängigkeit der Prüflingsdicke d_p gemäß Gleichung A.11 anzugeben.

$$\eta_{\text{PEA}} = \frac{\Delta T_p}{d_p / v_p} \quad (A.11)$$

In [Cig2006] wird eine relative Auflösung von kleiner fünf Prozent empfohlen. Bei einer Prüflingsdicke von $d_p = 1 \text{ mm}$ ergibt sich für die in dieser Arbeit durchgeführten PEA-Untersuchungen eine relative räumliche Auflösung von ca. 1,2 %.

Sobald eine möglichst schmale Impulsbreite ΔT_p und die entsprechend hohe Auflösung des PEA-Systems festgesetzt wurden, kann im nächsten Schritt die benötigte Dicke des piezoelektrischen Wandlers d_{PW} bestimmt werden. Nach [Cig2006] ist dabei zu beachten, dass die Laufzeit der akustischen Wellen innerhalb des Wandlers Δt_{PW} kleiner ist als die Breite der Impulsspannung ΔT_p . Dieser Zusammenhang ist in Gleichung A.12 beschrieben, wobei die Laufzeit Δt_{PW} durch die Dicke d_{PW} und die Schallgeschwindigkeit v_{PW} des piezoelektrischen Wandlers bestimmt werden kann.

$$\Delta t_{PW} \leq \Delta T_p \quad \text{mit} \quad \Delta t_{PW} = \frac{d_{PW}}{v_{PW}} \quad (A.12)$$

Mit einer Ausbreitungsgeschwindigkeit von $v_{PW} = 2550 \text{ m/s}$ für PVDF (siehe Tabelle 6.1) und einer Pulsbreite von 11 ns ergibt sich aus Gleichung A.12, dass der piezoelektrische Wandler eine Dicke von $d_{PW} < 28 \mu\text{m}$ besitzen sollte. Die verwendete Piezofolie (siehe Abbildung 6.5) liegt mit einer Dicke von

20 μm innerhalb des empfohlenen Bereichs. Ein weiterer Aspekt eines PEA-Systems ist die Linearität bzw. die daraus ermittelte Messabweichung.

Die in Kapitel 6.3.3 durchgeführte Kalibrierung zur Bestimmung des Kalibrierfaktors K_{Kal} sollte generell bei niedrigen Spannungen durchgeführt werden, um eine mögliche Ladungsträgerinjektion während des Kalibriervorgangs zu vermeiden. Dieser bei niedrigen Spannungen ermittelte Faktor K_{Kal} wird nun bei der Untersuchung desselben Prüflings ebenfalls für höhere Spannungen verwendet. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass sich der Kalibrierfaktor in Abhängigkeit der angelegten Spannung nicht ändert. Um dies zu ermitteln, wird in IEC/TS 62758 empfohlen, bei demselben Prüfling die Spannung stufenweise zu erhöhen und anschließend aus der Ladungsdichteverteilung die elektrische Feldstärke zu berechnen. Je geringer die Abweichungen der berechneten Feldstärken gegenüber den theoretischen Feldstärken sind, desto höher ist dabei die Linearität des Systems.

Zu diesem Zweck wurde ein LSR-Prüfling mit einer Dicke von $d_p = 1\text{ mm}$ bei verschiedenen Spannungshöhen und Spannungspolaritäten untersucht und ausgewertet. In Abbildung A.3 a) sind die Ergebnisse der ortsabhängigen Ladungsdichte ρ exemplarisch für drei Spannungshöhen dargestellt. Zusätzlich zur elektrischen Feldstärke E_{DC} wurde die Potentialverteilung φ_{DC} aus der Ladungsdichte berechnet (siehe Gleichung A.13 und A.14). Dabei ist x_0 der Beginn und x_1 das Ende in der Ladungsdichteverteilung.

$$E_{\text{DC}}(x) = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \int_{x_0}^{x_1} \rho(x) dx \quad (\text{A.13})$$

$$\varphi_{\text{DC}} = \int_{x_0}^{x_1} E_{\text{DC}}(x) dx \quad (\text{A.14})$$

In Abbildung A.3 b) sind die mit Gleichung A.14 berechneten Potentialverteilungen für verschiedene Spannungen dargestellt. Der Übersicht wegen wurde auf die Darstellung der negativen Spannungen verzichtet. Die berechneten Potentialverläufe zeigen wie erwartet einen linearen Verlauf und der Wert von φ_{DC} an der Stelle $x = 1\text{ mm}$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der angelegten Spannung. Die Auswertung der elektrischen Feldstärkeverteilung ist in Abbildung 6.11 dargestellt.

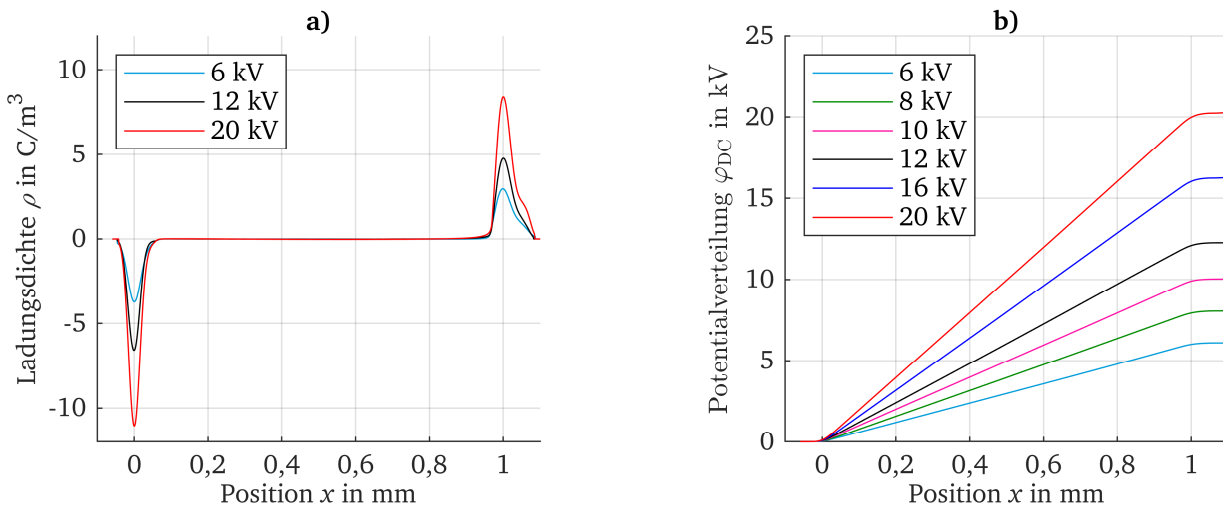


Abbildung A.3: a) Ladungsdichteverteilung für verschiedene Spannungen; b) Aus der gemessenen Ladungsdichteverteilung berechnete Potentialverteilung für verschiedene Spannungen

Literaturverzeichnis

Anmerkung: Bei den mit einem Asterisk markierten Quellen handelt es sich um studentische Abschlussarbeiten, die im Rahmen der Forschung zu dieser Dissertation angefertigt wurden. Sie sind im Anschluss an das Literaturverzeichnis gesondert aufgeführt.

- [Abt2018] G. Abts: *Einführung in die Kautschuktechnologie*. Hanser Verlag, 2. Auflage, 2018.
- [Ahm1997] N.H. Ahmed und N.N. Srinivas: „Review of space charge measurements in dielectrics“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 4, No. 5, Oktober 1997, S. 644 – 656.
- [Arg2016] P. Argaut: „Insulated Cables for Energy Transmission at UHVAC Level“. In: *2016 Cigré IEC Colloquium*, 9.5. – 11.5.2016, Kanada.
- [Ark1982] C. A. Arkell: „Insulation Design of self-contained Oil-Filled Cables for DC Operation“. In: *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, Vol. PAS-101, No. 6, Juni 1982, S. 1805 – 1814.
- [Art1996] J. Artbauer: „Electric strength of polymers“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 29, No. 11, November 1996, S. 446 – 456.
- [Bär2008] R. Bärsch und J. Kindersberger: „Nichtlineare dielektrische Funktionseigenschaften von Dielektrika“. In: *ETG-Fachbericht 110: Werkstoffe mit nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften*, Stuttgart, 2008, S. 7 – 33.
- [Ber2005] A. Bergner: *Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften von Polysiloxan-Netzwerken*. Dissertation, Würzburg 2005.
- [Bod2006a] R. Bodega: *Space Charge Accumulation in Polymeric High Voltage DC Cable Systems*. Dissertation, Mailand, 2006.
- [Bod2006b] R. Bodega, P. H. F. Morshuis und J. J. Smit: „Space Charge Measurements on Multi-dielectrics by Means of the Pulsed Electroacoustic Method“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 13, No. 2, April 2006, S. 272 – 281.
- [Brä1979] P. Bräunlich: *Thermally stimulated relaxation in solids*. Springer Verlag, Topic in Applied Physics, Vol. 37, 1979.
- [Bra2019] H. Brakelmann und L. J. Jarass: *Erdkabel für den Netzausbau. Höchstspannungskabel, Drehstrom und Gleichstrom, Minimaltrassen, Zuverlässigkeit, Kosten*. Norderstedt: Books on Demand, 2019.
- [Bru2016] P. F. Brune, G. S. Blackman, T. Diehl, J. S. Meth, D. Brill, Y. Tao und J. Thornton: „Direct measurement of rubber interphase stiffness“. In: *Macromolecules*, Vol. 49, 2016, S. 4909 – 4922.

-
- [Cao2003] Y. Cao und P. C. Irwin: „The electrical conduction in polyimide nanocomposites“. In: *2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Albuquerque, USA, 2003, S. 116 – 119.
- [Che1976] I. Chen: „Theory of thermally stimulated current in hopping systems“. In: *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 7, Juli 1976, S. 2988 – 2994.
- [Che1997] T. Chen, S. W. S. McKeever: *Theory of Thermoluminescence and related phenomena*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1997.
- [Che2015a] G. Chen, M. Hao, Z. Xu, A. Vaughan, J. Cao, H. Wang: „Review of High Voltage Direct Current Cables“. In: *CSEE Journal of Power and Energy Systems*, Vol. 1, No. 2, Juni 2015, S. 9 – 21.
- [Che2015b] G. Chen, S. Li und L. Zhong: „Space Charge in Nanodielectrics and its impact on electrical performance“. In: *IEEE 11th International Conference on the Properties and Application of Dielectric Materials (ICPADM)*, Sydney, NSW, 2015, S. 36 – 39.
- [Che2018] Q. Chen, J. Zhang, M. Chi, P. Tan und W. Sun: „Effect of Temperature on Space Charge Distribution of Oil-Paper Insulation under DC and Polarity Reversal Voltage“. In: *Energies*, Vol. 11, Issue 9, 2018, S. 1 – 13.
- [Cig2001] Cigré Working Group 21.06: *Accessories for HV cables with extruded insulation*. Technische Broschüre 177, Februar 2001.
- [Cig2002] Cigré Joint Task Force 21/15: *Interfaces in accessories for extruded HV and EHV cables*. Technische Broschüre 210, August 2002.
- [Cig2006] Cigré Joint Task Force D1.12.01: *Space charge measurement in dielectrics and insulating materials*. Technische Broschüre 288, Februar 2006.
- [Cig2009] Cigré Working Group B1.10: *Update of service experience of HV underground and submarine cable systems*. Technische Broschüre 379, April 2009.
- [Cig2011] Cigré Working Group D1.24: *Polymer Nanocomposites. Fundamentals and possible applications to power sectors*. Technische Broschüre 451, Februar 2011.
- [Cig2012] Cigré Working Group B1.32: *Recommendations for Testing DC Extruded Cable Systems for Power Transmission at a Rated Voltage up to 500 kV*. Technische Broschüre 496, April 2012.
- [Cig2020] Cigré Working Group D1.56: *Field grading in electrical insulation systems*. Technische Broschüre 794, März 2020.
- [Dom2005] H. Domininghaus: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Springer Verlag, 6. Auflage, 2006.
- [Don2011] L. Donzel, F. Greuter und T. Christen: „Nonlinear resistive electric field grading Part 2. Materials and applications“. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2011, S. 18 – 29.
- [Dör1994] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [EnWG2005] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Energiewirtschaftsgesetz (EnWG). Gesetz über die Elektrizitäts- und Gasversorgung. § 43h: Ausbau des Hochspannungsnetzes*. Stand: Dezember 2019.

-
- [EPR2004] EPRI Report No. 1008720: *DC Cable Systems with Extruded Dielectrics*. Palo Alto, California, Dezember 2004.
- [Fin2015] G. H. Findenegg und T. Hellweg: *Statistische Thermodynamik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2. Auflage, 2015.
- [Flo2009] N. Flourentzou, V. G. Agelidis und G. D. Demetriades: „VSC-Based HVDC Power Transmission Systems: An Overview“. In: *IEEE Transactions on Power Electronics*, Vol. 24, No. 3, März 2009, S. 592 – 602.
- [Fu2008] M. Fu, L. A. Dissado, G. Chen und J. Fothergrill: „Space charge formation and its modified electric field under applied voltage reversal and temperature gradient in XLPE cable“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 15, No. 3, Juni 2008, S. 851 – 860.
- [Fuc2013] K. Fuchs, A. Novitskiy, F. Berger und D. Westermann: *Hochspannungsgleichstromübertragung – Eigenschaften des Übertragungsmediums Freileitung*. In: Ilmenauer Beiträge zur elektrischen Energiesystem-, Geräte- und Anlagentechnik (IBEGA), Band 7, Universitätsverlag Ilmenau, 2014.
- [Gil1986] R. G. Gilg: „Ruß für leitfähige Kunststoffe“. In: *Elektrisch leitende Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag München Wien, 1986, S. 55 – 75.
- [Gor2014] H. Ghorbani, M. Jeroense, C. Olsson und M. Saltzer: „HVDC Cable Systems – Highlighting Extruded Technology“. In: *IEEE Transactions on Power Delivery*, Vol. 29, No. 1, Februar 2014, S. 414 – 421.
- [Gre2015] M. Greb und J. Bauer: „Elektrisch-halbleitfähige Metalloxid-Pigmente mit nichtlinearen elektrischen Eigenschaften zum Einsatz in der Hochspannungstechnik“. In: 6. *RCC Fachtagung*, Berlin, 2015, S. 92 – 98.
- [Grü2016] M. Grübel: *Analyse und Funktionalisierung Siloxanbasierter Thermoplastischer Elastomere*. Dissertation, München, 2016.
- [Guo2018] J. Guo, L. Wang, Y. Wang, F. Yin, T. Liu, M. Farzaneh und Y. Lin: „Characteristic properties of High Consistency Rubber and Liquid Silicone Rubber“. In: *2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, Cancun Mexiko, 2018, S. 223 – 226.
- [Gup2011] A. K. Gupta, A. Tiwari, R. Bajpai und J. M. Keller: „Short Circuit Thermally Stimulated Discharge Current Measurement on PMMA:PEMA:PVDF Ternary Blends“. In: *Materials Sciences and Application*, Vol. 2, August 2011, S. 1041 – 1048.
- [Gus2014] A. Gustafsson, M. Saltzer, A. Farkas, H. Ghorbani, T. Quist und M. Jeroense: „The new 525 kV extruded HVDC cable system“. ABB Grid Systems, Technical Paper, August 2014.
- [Ham2008] R. N. Hampton: „Feature article – Some of the considerations for materials operating under high-voltage, direct-current stresses“. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 24, No. 1, Jan. – Feb. 2008, S. 5 – 13.
- [Han2003] T. L. Hanley, R. P. Burford, R. J. Fleming und W. Barber: „A general review of polymeric insulation for use in HVDC cables“. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 19, No. 1, Jan. – Feb. 2003, S. 13 – 24.

- [Hin2011] V. Hinrichsen und A. Küchler: „Grundlagen der Feldsteuerung“. In: *ETG-Fachbericht 131, Feldsteuernde Isoliersysteme – Werkstoffe, Design, Prüfung und Simulation*, 22.11. – 23.11.2011, VDE Verlag GmbH Berlin und Offenbach, Darmstadt, 2011, S. 7 – 40.
- [Hit2020] Mitteilung vom 13.07.2020: *The world's most powerful transmission system facilitated by Hitachi ABB Power Grids technologies*. Hitachi ABB Power Grids, 2020. Link: <https://www.hitachiabb-powergrids.com/references/hvdc/changji-guquan-uhvdc-link>, Aufgerufen: 23.07.2020.
- [Igi2019] T. Igi, S. Asai, S. Mashio, S. Nishikawa, S. Tomioka, T. Miyazaki und T. Kazama: „Qualification, installation and commissioning of world's first DC 400 kV XLPE cable system“. In: *10th International Conference on Insulated Power Cables*. Versailles, 23.06. – 27.06.2019, Session A6-1.
- [Ild2004] E. Ildstad, J. Sletbak, B. R. Nyberg und J. E. Larsen: „Factors affecting the choice of Insulation system for extruded HVDC Power Cables“. In: *2004 Cigré Session*, Paris, Paper D1-203.
- [Imb2016] A. Imburgia, R. Miceli, E. R. Sanseverino, P. Romano und F. Viola: „Review of space charge measurement systems: Acoustic, Thermal and Optical methods“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 23, No. 5, Oktober 2016, S. 3126 – 3142.
- [Imb2018] A. Imburgia: *Modelling of Pulsed Electro Acoustic Method for Space Charge Detection on Single and Multilayer Dielectrics*. Dissertation, Palermo, 2018.
- [Jer1997] M. Jeroense: *Charges and discharges in HVDC cables in particular in mass-impregnated HVDC cables*. Dissertation, Delft, 1997.
- [Jer1998] M. J. P. Jeroense und P. H. F. Morshuis: „Electric Fields in HVDC Paper-Insulated Cables“. In: *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, Vol. 5, No. 2, April 1998, S. 225 – 236.
- [Jer2010] M. Jeroense: „HVDC, the Next Generation of Transmission – Highlights with Focus on Extruded Cable Systems“. In: *IEEE Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, Vol. 5, Issue 4, Juni 2010, S. 400 – 404.
- [Jer2018] M. Jeroense, P. Bergelin, T. Quist, A. Abbasi, H. Rapp und L. Wang: „Fully qualified 640 kV underground extruded DC cable system“. In: *Cigré 2018 Session*, Paper B1-309.
- [Kab2016] V. F. Kablov und I. P. Petryuk: „The influence of the carbon black morphology on the interphase layer content in filled elastomers“. In: *Kauchuk i Rezina*, No. 1, 2016, S. 22 – 24.
- [Kao2004] K.-C. Kao: *Dielectric phenomena in solids*. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004.
- [Kas2002] A. Kastner: *Dielektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere*. Dissertation. Darmstadt, 2002.
- [Kat2015] T. Katayama, T. Yamazaki, Y. Murata, S. Mashio, T. Igi, N. Hozumi und M. Hori: „Space Charge Characteristics in DC-XLPE Cable after 400 kV PQ test“. In: *9th International Conference on Insulated Power Cables*. Versailles, 21.06. – 25.06.2015, Session A7-2.
- [Kau2015] J. Kaumanns: „HVDC Cable Systems – State of the Art Technologies and Future Trends“. In: *International High Voltage Direct Current Conference*. Seoul, 2015.

- [Kha1997] M. S. Khalil: „International research and development trends and problems of HVDC cables with polymeric insulation“. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 13, No. 6, Nov. – Dez. 1997, S. 35 – 47.
- [Kin2003] J. Kindersberger: „Silikonelastomere für Kabelgarnituren, Isolatoren und Überspannungsableiter – Profil einer Werkstofffamilie“. In: *ETG-Fachbericht 93, Silikonelastomere – Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter*, VDE Verlag GmbH Berlin und Offenbach, Berlin, 2003, S. 7 – 15.
- [Klu2003] M. Klueppel: „The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales“. In: *Filler-Reinforced Elastomers Scanning Force Microscopy. Advances in Polymer Science*, Vol. 164, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003, S. 1 – 86.
- [Kre1995] F. H. Kreuger: *Industrial High DC Voltage. Fields, Breakdown, Tests*. Delft: Delft University Press, 1995.
- [Küc2017] A. Küchler: *Hochspannungstechnik. Grundlagen – Technologie – Anwendungen*. 4. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017.
- [Lam2003] J. Lambrecht, H. P. Wolf und E. Gerlach: „Chemische Eigenschaften von Siliconelastomeren“. In: *ETG-Fachbericht 93, Silikonelastomere – Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter*, VDE Verlag GmbH Berlin und Offenbach, Berlin, 2003, S. 17 – 27.
- [Lam2017] J. Lambrecht und K. Hindelang: „Overview of Silicone Elastomers, Gels & Auxiliary Materials for Cable Accessory Applications“. In: *2017 INMR World Congress*, Barcelona, 2017.
- [Lan2012] L. Lan, J. Wu, Y. Yin, H. Lennartsson, U. H. Nilsson und A. Zhou: „Temperature effect of space charge distribution in cross-linked polyethylene“. In: *IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis*, Bali, 2012, S. 1085 – 1088.
- [Lan2013] S. Lang und C. Staubach: „Neue Generation einer resistiv-kapazitiven Potentialsteuerung ermöglicht optimiertes Design des Endenglimmschutzsystems – Teil A: Entwicklung und Herstellung“. In: *4. ETG-Fachtagung Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen*. S. 122 – 127, Dresden, 2013.
- [Lee2014] T. H. Lee, S. B. Lee, J. H. Nam, Y. H. Kim, S. K. Lee, I. H. Lee, S. I. Jeon, Y. J. Won, J. S. Kim und J. H. Lee: „Development Status of DC XLPE Cable in Korea“. In: *Cigré Colloquium 2014*, Paris, Paper-Nr. B1 – 308.
- [Lew2004] T. J. Lewis: „Interfaces are the Dominant Feature of Dielectrics at the Nanometric Level“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 11, No. 5, Oktober 2004, S. 739 – 753.
- [Lew2005] T. J. Lewis: „Interfaces: Nanometric dielectrics“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, Januar 2005, S. 202 – 212.
- [Lew2006] T. J. Lewis: „Nano-Composite Dielectrics: The Dielectric Nature of the Nano-Particle Environment“. In: *IEEJ Trans. FM*, Vol. 126, No. 11, 2006, S. 1020 – 1030.
- [Li1994a] Y. Li und T. Takada: „Progress in space charge measurement of solid insulating materials in Japan“. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 10, No. 5, September/Oktober 1994, S. 16 – 28.

- [Li1994b] Y. Li, M. Yasuda und T. Takada: „Pulsed Electroacoustic Method for measurement of charge accumulation in solid dielectrics“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 1, No. 2, April 1994, S. 188 – 195.
- [Li1995] Y. Li, M. Aihara, K. Murata, Y. Tanaka und T. Takada: „Space charge measurement in thick dielectric materials by pulsed electroacoustic method“. In: *Review of Scientific Instruments*, Vol. 66, No. 7, Juli 1995, S. 3909 – 3916.
- [Li2014] S. Li, L. Lan, J. Wu und Y. Yin: „Investigation of space charge behavior of HVDC XLPE cables using PEA method“. In: *Proceedings of 2014 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, Niigata, 2014, S. 85 – 88.
- [Li2018a] Z. Li und B. Du: „Polymeric Insulation for High-Voltage DC Extruded Cables: Challenges and Development Directions“. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 34, No. 6, November/Dezember 2018, S. 30 – 43.
- [Li2018b] Z. Li, J. Su, B. Du, Z. Hou und C. Han: „Inhibition Effect of Graphene on Space Charge Injection and Accumulation in Low-Density Polyethylene“. In: *Nanomaterials*, Vol. 8, Issue 11, 2018, S. 1 – 14.
- [Liu2008] W. Liu und C. A. Randall: „Thermally Stimulated Relaxation in Fe-Doped SrTiO₃ Systems: I. Single Crystals“. In: *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 10, Oktober 2008, S. 3245 – 3250.
- [Liu2014] J. Liu, D. Zhang, X. Wie und H. R. Karimi: „Transformation algorithm of dielectric response in Time-Frequency domain“. In: *Mathematical Problems in Engineering*, Vol. 2014, ID 547105, 2014, S. 1 – 7.
- [Lon2013] C. M. Long, M. A. Nascarella und P. A. Valberg: „Carbon Black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions“. In: *Environmental Pollution*, Vol. 181, 2013, S. 271 – 286.
- [Lun2019] K. Lunge, C. F. Niedik und F. Jenau: „Comparison and Evaluation of Deconvolution Techniques for Processing Space Charge Measurement Data“. In: *10th International Conference on Insulated Power Cables*. Versailles, 23.06. – 27.06.2019, Session C4-5.
- [Lut2011] B. Lutz: *Einflussfaktoren auf die elektrische Feldverteilung in Isoliersystemen mit polymeren Isolierstoffen bei Gleichspannungsbelastung*. Dissertation, München, 2011.
- [Mae1996] T. Maeno und K. Fukunaga: „High-resolution PEA charge distribution measurement system“. In: *IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 3, No. 6, Dezember 1996, S. 754 – 757.
- [Mae1999] T. Maeno: „Calibration of the pulsed electroacoustic method for measuring space charge density“. In: *T. IEEJ*, Vol. 119-A, No. 8/9, 1999, S. 1114 – 1119.
- [Mar2004] S. Marayuma, N. Ishii, M. Shimada, S. Kojima, H. Tanaka, M. Asano, T. Yamanaka und S. Kawakami: „Development of a 500 kV DC XLPE Cable System“. In: *Furukawa Review*, No. 25, 2004, S. 47 – 52.
- [Maz2013] G. Mazzanti und M. Marzinotto: *Extruded cables for high voltage direct-current transmission. Advances in research and development*. New York und Piscataway: Wiley und IEEE Press, 2013.

- [Maz2015] G. Mazzanti, G. Chen, J. C. Fothergrill, N. Hozumi, J. Li, M. Marzinotto, F. Mauseth, P. Morshuis, C. Reed, A. Tzimas und K. Wu: „A protocol for space charge measurement in full-size HVDC extruded cables“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 22, No. 1, Februar 2015, S. 21 – 34.
- [Maz2019] G. Mazzanti, J. Castellon, G. Chen, J. C. Fothergrill, M. Fu, N. Hozumi, J. H. Lee, J. Li, M. Marzinotto, F. Mauseth, P. Morshuis, C. Reed, I. Troia, A. Tzimas und K. Wu: „The insulation of HVDC extruded cable system joints. Part1: Review of materials, design and testing procedures“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 26, No. 3, Juni 2019, S. 964 – 972.
- [McK1975] S. W. S. McKeever und D. M. Hughes: „Thermally stimulated currents in dielectrics“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 8, 1975, S. 1520 – 1529.
- [Men1995] J. A. Menéndez, M. J. Illán-Gomez, C. A. León und L. R. Radovic: „On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons“. In: *Carbon*, Vol. 33, No. 11, 1995, S. 1655 – 1659.
- [Meu2001] M. Meunier, N. Quirke und A. Aslanides: „Molecular modeling of electron traps in polymer insulators: Chemical defects and impurities“. In: *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, No. 6, August 2001, S. 2876 – 2881.
- [Meu2002] D. Meurer und M. Stürmer: „Kabelsysteme für Mittel- und Hochspannung, Alterungsdiagnose: notwendig und hilfreich?“ In: *ETG Fachbericht 87: Diagnostik elektrischer Betriebsmittel*, VDE Verlag GmbH Berlin und Offenbach, Berlin, 2002, S. 93 – 96.
- [Mom2016] Momentive Performance Materials: *Silopren® Electro 242-1*, Technisches Datenblatt, 2016. Aufgerufen: 01.04.2020.
- [Mon2000] G. C. Montanari und D. Fabiani: „Evaluation of dc Insulation Performance Based on Space-Charge Measurements and Accelerated Life Tests“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 7, No. 3, Juni 2000, S. 322 – 328.
- [Mon2005] G. C. Montanari und P. H. F. Morshuis: „Space charge Phenomenology in Polymeric Insulating Materials“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 12, No. 4, August 2005, S. 754 – 767.
- [Mon2017] G. C. Montanari, A. S. Vaughan, P. Morshuis und G. C. Stevens: „Challenges and opportunities with interfaces and materials for HVDC cable systems“. In: *International Symposium on HVDC Cable Systems*. Dunkirk, 20.11. – 22.11.2017, Session 1.1.
- [Mor1997] P. Morshuis und M. Jeroense: „Space charge measurements on impregnated paper: A review of the PEA Method and a discussion of results“. In: *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Vol. 13, No. 3, Mai/Juni 1997, S. 26 – 35.
- [Mös2015] M. Möser: *Technische Akustik*. 10. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [Mue1974] P. Müller: „Relationship between thermally stimulated depolarization and conductivity“. In: *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 23, Issue 1, 1974, S. 165 – 174.
- [Muk2011] R. A. Mukhedar: *Introduction to HVDC. LCC & VSC – Comparison*. Foliensatz ALSTOM, 2011. Aufgerufen: 11.03.2020.

- [Mul2015] M. Mulisch und U. Welsch: „Präparation für die konventionelle Rasterelektronenmikroskopie (REM)“. In: *Romeis – Mikroskopische Technik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [Mur2013] Y. Murata, M. Sakamaki, K. Abe, Y. Inoue, S. Mashio, S. Kashiya, O. Matsunaga, T. Igi, M. Watanabe und S. Asai: „Development of High Voltage DC-XLPE Cable System“. In: *SEI Technical Review*, No. 76, April 2013, S. 55 – 62.
- [Nel2002] J. K. Nelson, J. C. Fothergrill, L. A. Dissado und W. Peasgood: „Towards an understanding of nanometric dielectrics“. In: *2002 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Cancun, Mexiko, 2002, S. 295 – 298.
- [Nel2003] J. K. Nelson, Y. Hu und J. Thiticharoenpong: „Electrical properties of TiO₂ nanocomposites“. In: *2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Albuquerque, USA, 2003, S. 719 – 722.
- [NEP2019] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen: *Bestätigung des Netzentwicklungsplans Strom für das Zieljahr 2030*. Bonn, Dezember 2019. Aufgerufen: 03.03.2020.
- [Nis2017] S. Nishikawa, K. Sasaki, K. Akita, M. Sakamaki, T. Kazama und K. Suzuki: „XLPE Cable for DC Link“. In: *SEI Technical Review*, No. 84, April 2017, S. 59 – 64.
- [NKT2020] Pressemitteilung vom 23.01.2020: *NKT qualifiziert 525 kV HVDC-Kabel für die deutschen Korridorprojekte – ein Meilenstein in der europäischen Energiewende*. NKT, 2020. Link: <https://www.nkt.de/presse-events/nkt-qualifiziert-525-kv-hvdc-kabel-fuer-die-deutschen-korridorprojekte-die-einen-meilenstein-in-der-europaeischen-energiewende-darstellen>, Aufgerufen: 12.03.2020.
- [Not2013] P. Nothingher und G. Teyssedre: „Performance of Materials used for HVDC Cables“. In: *Jicable HVDC 2013, European Seminar on Materials for HVDC Cables and Accessories*, Tutorial T1, 18.11. – 20.11.2013, Perpignan, Frankreich.
- [Pau2015] M. L. Paupardin, M. Mammeri und N. Lecourtier: „345 kV DC XLPE extruded cable systems development“. In: *9th International Conference on Insulated Power Cables*. Versailles, 21.06. – 25.06.2015, Session A 6.4.
- [Pry2020] Broschüre: *Extruded Cables for HVDC Power Transmission*. Prysmian Group, Mailand, 2020. Aufgerufen: 16.03.2020.
- [Qua2015] D. Quaggia: „Development of Joints & Terminations for HVDC Extruded Cables“. In: *2015 INMR World Congress*, 19.10. – 21.10.2015, München, S. 228 – 234.
- [Rät2006] S. Raetzke und J. Kindersberger: „The Effect of Interphase Structures in Nanodielectrics“. In: *IEEEJ Trans. FM*, Vol. 126, No. 11, 2006, S. 1044 – 1049.
- [Rät2009] S. Raetzke: *Zur Wirkungsweise von nanoskaligen Füllstoffpartikeln in polymeren Isolierwerkstoffen der Hochspannungstechnik*. Dissertation, München, 2009.
- [Rüg2012] R. Rüger: „Halbleitende Metalloxid-Pigmente mit nichtlinearen elektrischen Eigenschaften“. In: *5. RCC Fachtagung*. Berlin, 2012, S. 117 – 122.

- [Ryt2019] I. Rytöluoto, M. Niittymäki und K. Lahti: „Practical Notes on the Measurement and Interpretation of Thermally Stimulated Discharge Currents in Biaxially Oriented Polypropylene“. In: *26th Nordic Insulation Symposium on Materials, Components and Diagnostics*. Tampere, 12.06. – 14.06.2019, S. 64 – 69.
- [Sch2003] H. Schmidt: *¹²⁹Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit*. Dissertation, Essen, 2003.
- [Sch2008] V. Schuell und H. Schäfer: „Carbon Blacks für leitfähige Kunststoffe“. In: *ETG-Fachbericht 110: Werkstoffe mit nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften*. Stuttgart, 2008, S. 49 – 55.
- [Sch2011] A. J. Schwab und W. Kürner: *Elektromagnetische Verträglichkeit*. 6. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [Sec2019] M. Secklehner: *Auslegung und Charakterisierung nichtlinearer Feldsteuermaterialien für kompakte Gleichspannungsisoliersysteme*. Dissertation, Darmstadt, 2019.
- [Sei1998] J. Seifert: *Grenzflächen- und Verbundprobleme in mineralisch gefüllten Epoxidharzformstoffen*. Dissertation, Braunschweig, 1998.
- [Sei2014] J. Seiler und J. Kindersberger: „Insight into the Interphase in Polymer Nanocomposites“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 21, No. 2, April 2014, S. 537 – 547.
- [Ser2009] A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro und F. Kremer: „Electrode polarization and charge transport at solid interfaces“. In: *Physical Review B*, Vol. 80, No. 184301, 2019, S. 1 – 5.
- [Ses1980] G. M. Sessler: *Electrets*. Springer Verlag, Topics in Applied Physics, Vol. 33, 1980.
- [Sha2006] A. A. Shayegani, E. Gockenbach, H. Borsi und H. Mohseni: „Investigation on the transformation of time domain spectroscopy data to frequency domain data for impregnated pressboard to reduce measurement time“. In: *Electrical Engineering*, Vol. 89, 2006, S. 11 – 20.
- [Shi1989] K. Shindo: „TSDC and TSPC due to polarization by space charge migration over macroscopic distances“. In: *IEEE Transaction on Electrical Insulation*, Vol. 24, No. 3, Juni 1989, S. 481 – 486.
- [Shr1980] S. K. Shrivastava, J. D. Ranade, A. P. Srivastava: „Thermally stimulated discharge currents in polystyrene films“. In: *Thin Solid Films*, Vol. 76, 1980, S. 201 – 206.
- [Sie2003] Siemens AG: *High Voltage Direct Current Transmission – Proven Technology for Power Exchange*. Broschüre, Siemens AG Erlangen, 2003. Aufgerufen: 12.03.2020.
- [Sis2009] H. Sis und M. Birinci: „Effect of nonionic and ionic surfactants on zeta potential and dispersion properties of carbon black powders“. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 341, April 2009, S. 60 – 67.
- [Sör2009] T. Sörqvist, T. Christen, M. Jeroense, V. Mondiet und R. Papazyan: „HVDC-Light Cable Systems – Highlighting the Accessories“. In: *21st Nordic Insulation Symposium (NORD-IS 2009)*. Gothenburg Sweden, 15.06. – 17.06.2019, S. 52 – 57.
- [Sta2013] C. Staubach und S. Lang: „Neue Generation einer resistiv-kapazitiven Potentialsteuerung ermöglicht optimiertes Design des Endenglimmschutzsystems – Teil B: Auslegung und

- Qualifikation“. In: 4. ETG-Fachtagung Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen. Dresden, 2013, S. 145 – 150.
- [Ste2003] H. Steinberger: „Elektrisch leitfähige Siliconelastomere“. In: *ETG-Fachbericht 93, Siliconelastomere – Werkstoffe für Kabelgarnituren, Isolatoren, Überspannungsableiter*, VDE Verlag GmbH Berlin und Offenbach, Berlin, 2003, S. 37 – 44.
- [Sum2019] Pressemitteilung vom 16.05.2019: *Sumitomo Electric Completes HVDC Cable Projects in Europe & Japan*. Sumitomo Electric Industries, Mai 2019. Link: <https://global-sei.com/company/press/2019/05/prs040.html>, Aufgerufen: 12.03.2020.
- [SVT2019] Pressemitteilung vom 20.08.2019: <https://www.svt.se/nyheter/lokalt/skane/sydvastlan-ken-forsenas-pa-nytt>. Svenska kraftnät, 2019. Aufgerufen: 24.07.2020.
- [Tak2008] T. Takada, Y. Hayase, Y. Tanaka und T. Okamoto: „Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent induced dipoles for LDPE/MgO Nanocomposites“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 15, No. 1, Februar 2008, S. 152 – 160.
- [Tan2004] T. Tanaka, G. C. Montanari, R. Mülhaupt: „Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-perspectives for Processing Technologies, Material Characterization and Future Applications“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 11, No. 5, Oktober 2004, S. 763 – 784.
- [Tan2005] T. Tanaka: „Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 12, No. 5, Oktober 2005, S. 914 – 928.
- [Tan2006] T. Tanaka: „Various Dielectric Characteristics of Polymer Nanocomposites“. In: *Cigré Task Force D1.16.03*, Paper D1-305, Paris, 2006.
- [Ten2016] Pressemitteilung vom 21.06.2016: *Offshore-Netzanbindung DolWin2 vom Strom genommen, um Reparaturarbeiten auszuführen*. Tennet, 2016. Link: <https://www.tennet.eu/de/news/news/offshore-netzanbindung-dolwin2-vom-strom-genommen-um-reparaturarbeiten-auszufuehren/>, Aufgerufen: 24.07.2020.
- [Ten2018] Tennet: „DolWin2 – Netzanbindung mit der weltweit leistungsstärksten Offshore-Konverterplattform“, Factsheet. Link: <https://www.tennet.eu/de/unser-netz/offshore-projekte-deutschland/dolwin2/>, Aufgerufen: 18.05.2020.
- [Ten2020] Tennet: „DolWin1 – Saubere Windenergie für rund eine Million deutsche Haushalte“, Factsheet. Link: <https://www.tennet.eu/de/unser-netz/offshore-projekte-deutschland/dolwin1/>, Aufgerufen: 18.05.2020.
- [Tha2020] B. Thangabalan, R. Sarathi, N. Harid und H. Griffiths: „Analysis of space charge and charge trap characteristic of gamma irradiated silicone rubber nanocomposites“. In: *IET Nanodielectrics*, Vol. 3, Issue 2, 2020, S. 44 – 52.
- [Tra2003] S. Traetteberg, E. Ildstad und R. Hegerberg: „Influence of DC voltage and temperature gradient on the distribution of space charge in XLPE“. In: *26th Nordic Insulation Symposium*. Tampere, 11.06. – 13.06.2003, S. 119 – 126.
- [Vil1994] R. Vila und M. J. de Castro: „Thermally stimulated polarization and depolarization processes in Al₂O₃:Mg“. In: *Physical Review B*, Vol. 49, No. 3, Januar 1994, S. 1696 – 1704.

- [Vin2008] J. Vineetkumar: *Carbon Black Filler Reinforcement of Elastomers*. Dissertation, London, 2008.
- [Vog2010] R. Vogelsang: *Fact Book: High Voltage Accessories*. Brugg Cables, 2010.
- [Wac2019] WACKER®: *Powersil® Paste AP – Silicone Pastes*, Technisches Datenblatt, 2019. Aufgerufen: 01.04.2020.
- [Wan2016] W. Wang, D. Min und S. Li: „Understanding the conduction and breakdown properties of polyethylene nanodielectrics: Effects of deep traps“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 23, No. 1, Februar 2016, S. 564 – 572.
- [Wan2018] W. Wang, S. Li, D. Xie und Y. Tanaka: „Continuous Positive Space Charge in Silicone Rubber Insulation“. In: *IEEE 2nd International Conference on Dielectrics*, 2018, S. 1 – 4.
- [Wen2018] T. Wendel, J. Kindersberger, M. Hering und K. Juhre: „Space charge measurement in epoxy according to the pulsed electro acoustic method under consideration of attenuation and dispersion“. In: *VDE-Hochspannungstechnik 2018, ETG - Fachtagung*, Berlin, 2018, S. 1 – 6.
- [Wen2020] T. Wendel: „Ladungstransport in Epoxidharzformstoff unter Gleichspannungsbelastung“. Dissertation, München, 2020.
- [Win1977] H. J. Wintle: „Schotky injection currents in insulators: The effect of space charge on the time dependence“. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. EI-12, No. 6, 1977, S. 424 – 428.
- [Wor2009] T. Worzyk: *Submarine Power Cables – Design, Installation, Repair, Environmental Aspects*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [Xu2015] R. Xu: „Light scattering: A review of particle characterization applications“. In: *Particulology*, Vol. 18, Februar 2015, S. 11 – 21.
- [Yaz2000] A. N. Yazici, M. Y. Haciibrahimoglu und M. Bedir: „The effect of various experimental parameters on glow peaks and trapping parameters of CaF₂:Dy (TLD-200) Crystals“. In: *Turk J. Phy.*, Vol. 24, 2000, S. 623 – 649.
- [Ye2018a] H. Ye, Z. Han, Y. Luo, Q. Zhuang, T. Fechner, H. Wang und X. Lei: „Design Aspects on HVDC Cable Joints“. In: *IEEE 12th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, Xi'an China, 2018, S. 300 – 304.
- [Ye2018b] H. Ye, T. Fechner, X. Lei, Y. Luo, M. Zhou, Z. Han, H. Wang: „Review on HVDC cable terminations“. In: *IET Journals High Volt*, Vol. 3, Issue 2, 2018, S. 79 – 89.
- [Zie1977] M. Zielinski und M. Samoc: „An investigation of the Poole-Frenkel effect by the thermally stimulated current technique“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 10, 1977, S. L105 – L107.
- [Zil2003] C. Zilg, D. Kämpfer, R. Thomann, R. Mülhaupt und G. C. Montanari: „Electrical properties of polymer nanocomposites based upon organophilic layered silicates“. In: *2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Albuquerque, USA, 2003, S. 546 – 550.

Normen

DIN VDE 0303-4	Bestimmung für elektrische Prüfungen von Isolierstoffen – Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften (VDE 0303-4:1969-12). 1969, Deutsche Elektrotechnische Kommission im DIN und VDE (DKE).
DIN EN 62631-3-1	Dielektrische und resistive Eigenschaften fester Isolierstoffe – Teil 3-1: Bestimmung resistiver Eigenschaften (Gleichspannungsverfahren) – Durchgangswiderstand und spezifischer Durchgangswiderstand – Basisverfahren (IEC 62631-3-1:2016). 2017, Deutsche Elektrotechnische Kommission im DIN und VDE (DKE).
IEC 60093	<i>Methods of test for volume and surface resistivity of solid electrical insulating materials</i> . Edition 2.0, 1980, International Electrotechnical Commission. (2016 zurückgezogen und teilweise ersetzt durch IEC 62631-3-1:2016 und IEC 62631-3-2:2015)
IEC 60243-1	<i>Electric strength of insulating materials – Test methods – Part 1: Tests at power frequencies</i> . Edition 3.0, 2013, International Electrotechnical Commission.
IEC 60243-2	<i>Electric strength of insulating materials – Test methods – Part 2: Additional requirements for tests using direct voltage</i> . Edition 2.0, 2001, International Electrotechnical Commission.
IEC/TS 62758	<i>Calibration of space charge measuring equipment based on pulsed electroacoustic (PEA) measurement principle</i> . Edition 1.0, 2012, International Electrotechnical Commission.
IEC 62895	<i>High voltage direct current (HVDC) power transmission – Cables with extruded insulation and their accessories for rated voltages up to 320 kV for land applications – Test methods and requirements</i> . Edition 1.0, 2017, International Electrotechnical Commission.
ISO 1853	<i>Conducting and dissipative rubbers, vulcanized or thermoplastic – Measurement of resistivity</i> . Edition 3.0, 2011, Internationale Organisation für Normung.

Eigene Publikationen

- [Hus2017] R. Hussain und V. Hinrichsen: „Simulation of thermal behavior of a 320 kV HVDC cable joint with nonlinear resistive field grading under impulse voltage stress”. In: *Cigré Colloquium 2017*, 30.9. – 6.10.2017, Winnipeg, Paper-Nr. D1 – 021.
- [Hus2018a] R. Hussain, F. Küchler und V. Hinrichsen: „Dielektrische Eigenschaften von Silikonelastomer mit nanoskaligem Füllstoff“. In: *Fachtagung Polymere Isolierstoffe und ihre Grenzflächen*, 17. – 18.5.2018, Zittau, S. 43 – 48.
- [Hus2018b] R. Hussain, F. Küchler und V. Hinrichsen: „Comparison of different dielectric characterization methods with TSC spectra of silicone rubber filled with carbon black nanofillers“. In: *2nd IEEE International Conference on Dielectrics*. Budapest, 2018, S. 1 – 4.
- [Hus2018c] R. Hussain und V. Hinrichsen: „Thermally Stimulated Depolarization Currents on Silicone Rubber with Nanofillers”. In: *2018 IEEE Electrical Insulation Conference*. San Antonio, Texas, 2018, S. 200 – 203.
- [Hus2019a] R. Hussain und V. Hinrichsen: „Development and Optimization of a Pulsed Electroacoustic System with Temperature Controlled Electrodes”. In: *26th Nordic Insulation Symposium on Materials, Components and Diagnostics*. Tampere, 12.06. – 14.06.2019, S. 52 – 57.
- [Hus2019b] R. Hussain und V. Hinrichsen: „Development and Optimization of a Pulsed Electroacoustic System suitable for silicone rubbers with carbon black nanofillers”. In: *10th International Conference on Insulated Power Cables*. Versailles, 23.06. – 27.06.2019, Session C4-1.
- [Hus2020a] R. Hussain, J. Moxter und V. Hinrichsen: „Influence of Temperature and Electric Field Strength on the Space Charge Behavior of Liquid Silicone Rubber with Carbon Black Nanofillers”. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Special Issue: Nanodielectrics*, Vol. 27, No. 2, 2020, S. 427 – 432.
- [Hus2020b] R. Hussain, O. Safarowsky, J. Hegge und V. Hinrichsen: „Development of a Liquid Silicone Rubber for the application in HVDC Cable Accessories”. In: *VDE High Voltage Technology 2020; ETG-Symposium*, Online, S. 1 – 6.
- [Sec2017] M. Secklehner, R. Hussain und V. Hinrichsen: „Tailoring of new field grading materials for HVDC systems”. In: *INSUCON 2017*, 16. – 18. Mai 2017, Birmingham, S. 271 – 276.

Betreute studentische Arbeiten

Die folgenden studentischen Arbeiten wurden im Rahmen der Forschung in dieser Dissertation am Fachgebiet Hochspannungstechnik der Technischen Universität Darmstadt angefertigt und trugen zu den hier gezeigten Ergebnissen bei.

- [Dos2016*] Daniel Dosch, Bachelorarbeit Nr. 1974: *Untersuchung der elektrischen Feldverteilung in HGÜ-Kabelgarnituren für verschiedene Feldsteuertechniken mittels FEM Simulationen*, Darmstadt, 2016.
- [Küc2018*] Florian Küchler, Masterarbeit Nr. 1993: *Elektrische Charakterisierung nanoskalig gefüllter Silikonelastomere unter Anwendung der Methode thermisch stimulierter Depolarisationsströme*, Darmstadt, 2018.
- [Mox2018*] Julian Moxter, Masterarbeit Nr. 2002: *Aufbau und Inbetriebnahme eines Messsystems nach der Pulsed Electroacoustic Methode*, Darmstadt, 2018.
- [Our2016*] Ramzi Ourari, Bachelorarbeit Nr. 1972: *Aufbau eines Charakterisierungsversuchsstandes zur Messung und Auswertung von Polarisations- und Depolarisationsströmen*, Darmstadt, 2016.
- [Pap2019*] Tobias Pappert, Bachelorarbeit Nr. 2010: *Raumladungsuntersuchung in Silikonelastomeren mit verschiedenen Ruß-Konzentrationen unter Verwendung der PEA-Methode*, Darmstadt, 2019.

Wissenschaftlicher Werdegang

Rashid Hussain
geboren am 12.03.1988
in Offenbach am Main

Werdegang

seit 09/2020	Projektingenieur bei NKT GmbH & Co. KG in der Abteilung „Engineering Offshore & HVDC Cologne“
07/2015 bis 06/2020	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Hochspannungstechnik der Technischen Universität Darmstadt
11/2014 bis 05/2015	Masterarbeit mit dem Titel: „Optimierung der Untersuchungsmethodik zur Ermittlung der Leitfähigkeit von Isolierstoffen unter hoher Gleichspannungsbeanspruchung“ am Fachgebiet Hochspannungstechnik der Technischen Universität Darmstadt
05/2014 bis 10/2014	Praktikum bei der DAIMLER EvoBus GmbH im Bereich „Energy Management“ in Mannheim
04/2009 bis 06/2015	Studium der Elektrotechnik und Informationstechnik an der Technischen Universität Darmstadt
07/2008	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife (Abitur) am Grimmelshausen-Gymnasium Gelnhausen

28. August 2020

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. C PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§ 8 Abs. 1 lit. D PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde.

§ 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§ 9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 28. August 2020

Rashid Hussain